JAN 23 1947

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

46. BAND HEFT 3 JUNI 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

physik. Chem. (B)

Inhalt.

Seite

G. V. Schulz, Die Trennung polymolekularer Gemische durch fraktionierte Fällung. (Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe. IX.) (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 31. 3. 40) 137

Kurt Ueberreiter, Die Ableitung des Begriffes „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" aus einer Betrachtung über die Zergliederung der thermo-dynamischen Zustandsfunktion bei normalen und hochpolymeren Flüssigkeiten. (Eingegangen am 6. 3. 40) 157

L. Kahovec und *K. W. F. Kohlrausch*, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 115: Rotationsisomerie VIII (Vinyl-, Acetyl- und Isopropenyl-, Allylderivate). (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 7. 4. 40) 65

A. W. Reitz, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 116: Die neue Krystallpulverapparatur. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 7. 4. 40) 181

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

A. Eucken und *S. Aybar*, Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VI. Schallabsorptions- und Dispersionsmessungen an CH_4, *COS* und ihren Mischungen mit Zusatzgasen. (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 30. 4. 40.)

Klaus Schäfer, Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VII. Theorie der Schalldispersion bei Vorhandensein mehrerer Normalschwingungen. (Eingegangen am 30. 4. 40.)

Carl Wagner und *Gerhard Heller*, Die Wanderungsgeschwindigkeit von Protonen im elektrischen Feld in der α-Phase des Systems Palladium—Wasserstoff. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 6. 5. 40.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Entstehen höhere Kosten, so müssen sie von den Herren Autoren getragen werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Am Kreuz 13, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Marsstraße 10.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Die Trennung polymolekularer Gemische durch fraktionierte Fällung.

(Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe. IX[1].)

Von

G. V. Schulz.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 31. 3. 40.)

Auf Grund vorangegangener Untersuchungen über die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht können die Faktoren, die für die Fraktionierung von Gemischen maßgebend sind, quantitativ erfaßt werden. Es werden zunächst die theoretisch einfacher zu behandelnden Verhältnisse bei der Fraktionierung durch Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten untersucht und dann die hierbei gewonnenen Gesetzmäßigkeiten unter entsprechender Abwandlung auf die fraktionierte Fällung übertragen.

Es wird gezeigt, daß die Fraktionierung um so schärfer ist, je größer der Unterschied im Volumen zwischen den beiden Phasen ist. Dabei muß das Volumen der Phase, in der die gelösten Moleküle die höhere potentielle Energie haben, das größere sein. Die großen Moleküle reichern sich dann wegen ihrer geringeren Beweglichkeit in der Phase mit der tieferen potentiellen Energie an, während die kleineren Moleküle, die im Verhältnis zu ihrer potentiellen Energie eine größere kinetische Energie haben, sich vorwiegend in der Phase mit dem größeren Volumen aufhalten. Es läßt sich zeigen, daß die relative Trennbarkeit unabhängig vom Molekulargewicht ist, so daß für die Fraktionierbarkeit von Gemischen hinsichtlich des Molekulargewichtes keine obere Grenze existiert.

Die statistische Verteilung der Molekulargewichte in Fraktionen ähnelt Gaussschen Fehlerkurven. Bei fortgesetzter Fraktionierung nimmt die Einheitlichkeit der Fraktionen zuerst sehr stark, dann schwächer zu.

Einleitung.

Um einen hinsichtlich seines Molekulargewichtes uneinheitlichen Stoff in Fraktionen zu zerlegen, benutzt man im makromolekularen Gebiet vorwiegend die Methoden der fraktionierten Fällung und Lösung. Diese beruhen auf der Tatsache, daß innerhalb einer polymerhomologen Reihe die Löslichkeit mit wachsendem Molekulargewicht

[1]) Von den vorangegangenen Arbeiten werden folgende als Löslichkeit III bzw. VIII zitiert: (III) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 321; (VIII) G. V. Schulz und B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 105. — Gleichzeitig 248. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 247. Mitteilung: H. Staudinger und H. Warth, J. prakt. Chem. **155** (1940) im Druck.

abnimmt. Die Fraktionierung findet hierbei in der Weise statt, daß man zu einer Lösung des Stoffes bzw. Stoffgemisches solange ein Nichtlösungsmittel (Fällungsmittel) zusetzt, bis die erste Fraktion sich abscheidet. Nach deren Abtrennung setzt man weiteres Fällungsmittel hinzu und so fort. Man kann auch umgekehrt vorgehen, indem man zunächst die niedersten Anteile durch ein schlechtes Lösungsmittel herauslöst und dann durch Behandeln mit immer besseren Lösungsmitteln, Fraktionen höheren Molekulargewichtes erhält[1]). Kommt es allerdings auf eine besonders scharfe Trennung der Anteile an, so ist, wie noch gezeigt werden wird, die Fällungsmethode vorzuziehen.

Diese Trennungsmethoden sind von großer praktischer Bedeutung, weil die makromolekularen Stoffe, die die Natur liefert, und besonders diejenigen, die synthetisch hergestellt werden, meist als Gemische polymerhomologer Stoffe auftreten[2]). Ebenso wie in der niedermolekularen Chemie ist es aber auch bei der Erforschung der makromolekularen Verbindungen notwendig, möglichst einheitliche Stoffe zu erhalten; dieses ist nur durch eine Fraktionierung derartiger Gemische zu erreichen.

In theoretischer Hinsicht ist die fraktionierte Fällung deshalb von Bedeutung, weil sie in den letzten Jahren dazu verwendet wurde, die statistische Verteilung der Molekulargewichte in polymolekularen Stoffen durch deren Zerlegung in Fraktionen zu ermitteln. Als polymolekular bezeichnen wir hierbei einen Stoff, der kein einheitliches Molekulargewicht hat, sondern der aus einer polymerhomologen Reihe von Einzelstoffen zusammengesetzt ist, derart, daß deren Mengenanteile durch eine einheitliche Verteilungsfunktion beschrieben werden können[3]). Anstatt durch ein einheitliches Molekulargewicht wird ein polymolekularer Stoff durch sein mittleres Molekulargewicht und eine Verteilungsfunktion für die verschiedenen in ihm vorkommenden Einzelmolekulargewichte charakterisiert. Es ist versucht worden, solche Verteilungsfunktionen durch Messungen mit der Ultrazentrifuge zu ermitteln[4]). Andererseits kann man, wie der

[1]) Vgl. z. B. H. Dolmetsch und F. Reinecke, Zellwolle und Deutsche Kunstseidenz. **5** (1939) 1. [2]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3019; **62** (1929) 2912. [3]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **44** (1938) 102. Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 45. [4]) Vgl. besonders R. Signer und H. Gross, Helv. chim. Acta **17** (1934) 726. — Die mit der Ultrazentrifuge erhaltenen Ergebnisse sind allerdings noch nicht frei von Widersprüchen, wie aus den Ausführungen von E. O. Kraemer in „Die Ultrazentrifuge" (Dresden und Leipzig 1940) S. 304, hervorgeht.

Verfasser in früheren Arbeiten zeigte[1]), durch eine systematische Zerlegung des Stoffes in Fraktionen, deren Mengen und mittlere Molekulargewichte man mißt, die Verteilungsfunktion eines polymolekularen Stoffes bestimmen.

Während in experimenteller Hinsicht die fraktionierte Fällung zu einer leicht und sicher zu handhabenden Methode ausgebaut werden konnte[1])[2]), ist eine theoretische Erfassung dieses Vorganges bisher nicht versucht worden. Eine solche ist an eine genaue Kenntnis der Beziehungen zwischen Löslichkeit und Molekulargewicht gebunden. Nachdem durch einige vorangegangene Arbeiten[3]) diese weitgehend geklärt werden konnten, soll im folgenden eine Theorie der Fraktionierung gegeben werden. Auf Grund einer solchen ist es möglich, folgende Fragen, über die bisher die Meinungen noch geteilt sind, zu beantworten:

1. Von welchen Faktoren hängt es ab, daß eine Fraktionierung mehr oder weniger scharf ist?

2. In welcher Weise verändert sich die Trennbarkeit mit dem Molekulargewicht; gibt es insbesondere eine Grenze für das Molekulargewicht, oberhalb derer eine Zerlegung in Fraktionen nicht mehr möglich ist?

3. Wie ist die Größenverteilung der Molekulargewichte in einer Fraktion; sind Fraktionen beliebig lange weiter unterteilbar?

4. Kann man durch Zerlegung eines polymolekularen Stoffes in Fraktionen dessen Verteilungsfunktion ermitteln, und wie genau?

In früheren Arbeiten[4]) wurde gezeigt, daß das Löslichkeitsgleichgewicht, also die Verteilung eines Stoffes zwischen Lösung und Bodenkörper, bei makromolekularen Stoffen weitgehend in analoger Weise behandelt werden kann, wie die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten. Da solche Gleichgewichte besonders übersichtlich sind, soll im folgenden zunächst die Fraktionierung durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen behandelt werden, deren wichtigste Gesetzmäßigkeiten bereits in einer früheren Arbeit[5]) mitgeteilt worden sind. Im Abschnitt III

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379; **32** (1936) 27; G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47. [2]) Von früheren Arbeiten seien erwähnt: J. Ducleaux und E. Wollmann, Bull. Soc. Chim. France [4] **27** (1920) 414; W. Kumichel, Koll. Beih. **26** (1928) 161; R. O. Herzog und W. Herz, Cellulosechemie **15** (1934) 95. [3]) Vgl. besonders G. V. Schulz und B. Jirgensons, Löslichkeit VIII. [4]) Vgl. Löslichkeit III und VIII. [5]) G. V. Schulz und E. Nordt, J. prakt. Chem. **155** (1940) 115.

wird dann untersucht, in welcher Weise die hierbei gewonnenen Ergebnisse auf die fraktionierte Fällung und Lösung übertragbar sind.

In einer anschließend veröffentlichten Arbeit wird nachgewiesen, daß man durch fraktionierte Fällung eines polymolekularen Stoffes dessen Verteilungsfunktion ermitteln kann.

II. Fraktionierung durch Verteilung zwischen zwei untereinander nicht mischbaren Flüssigkeiten.

Verteilt sich ein Stoff zwischen zwei Flüssigkeiten, in denen er löslich ist, so ist das Verhältnis seiner Konzentrationen durch die Boltzmannsche Gleichung

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{E/RT}$$

gegeben. Hierin ist $E = E_2 - E_1$ die Differenz der potentiellen Energien, die der Stoff in den beiden Phasen besitzt. Besteht der Stoff aus kettenförmigen Molekülen, in denen sich ein Baustein (Grundmolekül) regelmäßig wiederholt, so nimmt nach Brönsted[1]) die Übergangsenergie proportional der Zahl der Kettenglieder zu. Ist also ε die Übergangsenergie pro Grundmol und P der Polymerisationsgrad, so ist $E = P\varepsilon$, und wir können schreiben

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{P\varepsilon/RT}. \tag{1}$$

Hierbei ist mit dem Index 1 die Phase bezeichnet, in der der Stoff die niedrigere potentielle Energie und damit die höhere (positivere) Lösungswärme besitzt. Man sieht, daß der Stoff sich um so einseitiger in der Phase mit der niedrigeren potentiellen Energie anreichern muß, je höher sein Molekulargewicht bzw. sein Polymerisationsgrad ist.

Um das Teilungsverhältnis variabel zu gestalten, kann man als Phase 2 ein Gemisch aus einem Lösungs- und einem Fällungsmittel verwenden. Dann hängt ε vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten ab. Bezeichnen wir die Konzentration des Fällungsmittels mit γ, dann ist also

$$\varepsilon = f(\gamma), \tag{2}$$

Wie früher gezeigt wurde[2]), kann man näherungsweise

$$f(\gamma) = A + B\gamma \tag{3}$$

setzen, wobei A und B Konstanten sind. Die folgenden Betrachtungen

[1]) J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 279.

[2]) G. V. Schulz, Löslichkeit III sowie neuere Messungen des Verfassers mit E. Nordt (noch unveröffentlicht).

bleiben jedoch davon unberührt, ob an Stelle von (3) eine andere Funktion einzusetzen ist. Wir erhalten also für die Verteilung

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{Pf(\gamma)/RT}. \tag{4}$$

Verteilt sich ein uneinheitlicher Stoff zwischen den beiden Phasen, so wird zufolge Gleichung (4) das Teilungsverhältnis für jeden darin enthaltenen Polymerisationsgrad einen anderen Wert annehmen. Infolgedessen wird das mittlere Molekulargewicht des Stoffes in den beiden Phasen verschieden sein, mit anderen Worten, es ist eine Fraktionierung eingetreten.

Bei Fraktionierungen kommt es nun weniger auf die Konzentrationen in den beiden Phasen als auf deren Mengen an. Wir bezeichnen als Trennungsverhältnis die Größe

$$\vartheta = \frac{m_{P(1)}}{m_{P(2)}}, \tag{5}$$

worin $m_{P(1)}$ bzw. $m_{P(2)}$ die Mengen (in Gramm) vom Polymerisationsgrad P in der Phase 1 bzw. 2 sind. Dieses ist offenbar

$$\vartheta = \frac{v_1 c_1}{v_2 c_2},$$

wobei v_1 und v_2 die Volumina der beiden Phasen sind. Man erhält dann nach Berücksichtigung von (1)

$$\vartheta = \frac{v_1}{v_2} e^{P\varepsilon/RT}. \tag{6}$$

Bezeichnen wir noch das Volumverhältnis der beiden Phasen mit

$$\varphi = v_2/v_1, \tag{7}$$

so ist das Trennungsverhältnis

$$\vartheta = \frac{1}{\varphi} e^{P\varepsilon/RT}. \tag{8}$$

Ebenso wie das Teilungsverhältnis ist das Trennungsverhältnis vom Polymerisationsgrad abhängig. Es hängt aber außer von ε noch sehr stark vom Volumverhältnis der beiden Phasen ab. Wie gezeigt werden wird, ist die Fraktionierung um so wirksamer, je größer φ ist, d. h. je voluminöser die Phase 2 (in der die potentielle Energie den höheren Wert hat) im Verhältnis zur Phase 1 ist. Anschaulich kann man sich das so vorstellen, daß die großen Moleküle, für die der Unterschied der potentiellen Energie zwischen den beiden Phasen sehr groß ist, hauptsächlich in die Phase mit der niedrigeren potentiellen Energie und dem kleineren Volumen gehen. Die kleinen Moleküle dagegen, bei denen der Phasenübergang pro

Mol weniger Energie erfordert, und die daher im Verhältnis zu ihrer potentiellen Energie mehr kinetische Energie haben, gehen der Hauptmenge nach in die räumlich ausgedehntere Phase, obgleich sie beim Übergang in diese Arbeit zu leisten haben.

Zu einer genaueren Erfassung der in den Fraktionen vorliegenden Mengenanteile der verschiedenen Polymerisationsgrade kommt man auf folgendem Wege. In dem Ausgangsgemisch sei vom Polymerisationsgrad P die Menge $m_{P(0)}$ vorhanden. Dann ist also

$$m_{P(0)} = m_{P(1)} + m_{P(2)}. \tag{9}$$

Aus (5) und (9) folgt

$$m_{P(1)} = m_{P(0)} \frac{\vartheta}{1+\vartheta} \tag{10a}$$

und

$$m_{P(2)} = m_{P(0)} \frac{1}{1+\vartheta}. \tag{10b}$$

Um die Molekulargewichtsverteilung im Ausgangsgemisch zunächst aus den Überlegungen auszuschalten, benutzen wir an Stelle der absoluten Mengenanteile im folgenden die relativen Mengenanteile μ_1 und μ_2. Diese seien durch die Ausdrücke

$$\mu_1 = \frac{m_{P(1)}}{m_{P(0)}} \quad \text{und} \quad \mu_2 = \frac{m_{P(2)}}{m_{P(0)}} \tag{11a,b}$$

definiert. Man erhält aus (8), (10) und (11) die vier Gleichungen

$$\mu_1 = \frac{\vartheta}{\vartheta+1}, \tag{12}$$

$$\mu_2 = \frac{1}{\vartheta+1}, \tag{13}$$

$$\mu_1 + \mu_2 = 1, \tag{14}$$

$$\vartheta = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{1}{\varphi} e^{P\varepsilon/RT}, \tag{15}$$

die alle wesentlichen Einflüsse, die bei der Fraktionierung zu berücksichtigen sind, enthalten. Die Aufteilung in die beiden Phasen ist, wie aus (15) hervorgeht, für jeden Polymerisationsgrad anders. Sie hängt außer von der Temperatur vom Volumverhältnis φ und der Übergangsenergie ε ab, die durch die Menge des zugesetzten Fällungsmittels bestimmt wird.

Die Abb. 1 bis 3 zeigen, in welcher Weise die Fraktionierung von den eben erwähnten Bedingungen abhängt. Als Abszisse ist der Polymerisationsgrad aufgetragen, als Ordinate die relativen Mengenanteile μ_1 (rechter Maßstab, aufwärts) und μ_2 (linker Maßstab, abwärts). Demnach bedeutet beispielsweise ein Punkt einer Kurve mit der Ordinate 0·8, daß von diesem Polymerisationsgrad unter den für die Kurve maßgebenden Bedingungen (φ, ε, T) 80% in die

Phase 1 und 20% in die Phase 2 gehen. Jede Kurve repräsentiert also einen Schnitt, der bei der Fraktionierung durch das Ausgangsgemisch gelegt wird.

Wäre die Fraktionierung eine ideale, so würde alle Substanz, deren Polymerisationsgrad unterhalb eines bestimmten — P_t — liegt, in die Phase 2, der Rest in die Phase 1 gehen. Die Trennungskurve würde dann in eine senkrechte Gerade bei P_t entarten. Tatsächlich kann man jedoch eine solche Aufteilung höchstens annähernd erzielen, wie aus den Abbildungen hervorgeht. Es befindet sich also theoretisch von jedem Polymerisationsgrad in beiden Phasen etwas. Untergünstigen Bedingungen nähert sich allerdings der Mengenanteil bestimmter Polymerisationsgrade in der einen Phase dem Werte 0.

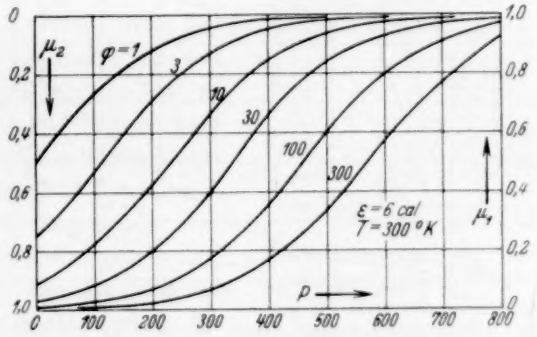

Abb. 1. Trennungskurven bei verschiedenen Werten für das Volumverhältnis φ.

In Abb. 1 ist der Einfluß des Volumverhältnisses φ auf die Trennbarkeit dargestellt. Man sieht zunächst, daß für $\varphi=1$ die Trennung sehr schlecht ist. Die kleinsten Polymerisationsgrade teilen sich im Verhältnis 1 : 1 auf, die größten gehen quantitativ in die Phase 1. Läßt man φ anwachsen, indem man z. B. das Volumen der Phase 2 vergrößert, so wird die Verteilung zunehmend günstiger und verschiebt sich gleichzeitig nach höheren Polymerisationsgraden hin. Die kleineren Moleküle reichern sich dann in steigendem Maße (mengenmäßig, nicht konzentrationsmäßig) in der Phase 2 an, während die großen Moleküle in der Phase 1 bleiben, in der sie die niedrigere potentielle Energie haben.

In Abb. 2 ist φ konstant gehalten, und zwar gleich 100 gesetzt. Dagegen ist ε variiert, wie man es durch Veränderung von γ nach (2) oder (3) erzielen kann. Man bekommt dann eine Schar von Kurven,

die, wie man leicht erkennt, durch eine lineare Maßstabveränderung der P-Achse auseinander hervorgehen. Mit wachsendem ε verschiebt sich der Schnitt nach kleineren Polymerisationsgraden hin.

Ähnlich wie eine Veränderung von ε wirkt eine Temperaturänderung. Es wird in manchen Fällen günstiger sein, die Fraktionierung durch schrittweises Senken der Temperatur, anstatt durch Zugabe eines Fällungsmittels vorzunehmen.

Der Einfluß von φ auf die Fraktionierung wird besonders deutlich, wenn man φ und ε gleichzeitig so variiert, daß die Trennung im Mittel immer beim gleichen Polymerisationsgrad stattfindet. Darunter, daß die Trennung im Mittel beim Polymerisationsgrad P^*

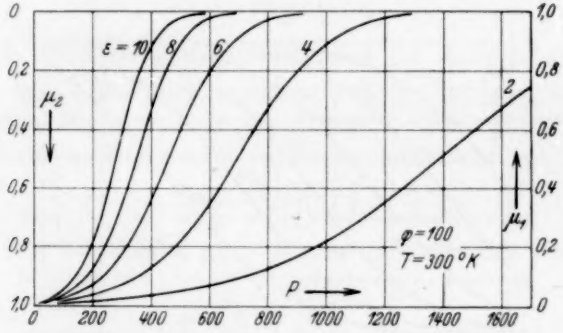

Abb. 2. Trennungskurven bei verschiedenen Werten für die Übergangsenergie ε.

stattfindet, verstehen wir, daß sich die Substanz mit dem Polymerisationsgrad P^* im Verhältnis 1 : 1 aufteilt, daß sich also die höheren Polymerisationsgrade in der Phase 1, die niedrigeren in der Phase 2 anreichern. In diesem Fall geht Gleichung (15) in die Form

$$1 = \frac{1}{\varphi}\, e^{P^* \varepsilon / RT}$$

über. Die zusammengehörigen Werte von φ und ε sind dann

$$\varepsilon = \frac{RT \ln \varphi}{P^*}. \tag{16}$$

Soll beispielsweise die Trennung im Mittel bei $P^* = 600$ erfolgen, so gehören zu den φ-Werten 10, 100 und 1000 die ε-Werte 2·3, 4·6 und 6·9 cal.

Die Trennungskurven für diese Werte von φ und ε sind in Abb. 3 dargestellt. Aus der Abbildung sieht man deutlich, daß die Trennung bei wachsendem φ immer schärfer wird. Während bei $\varphi = 10$ in der

Phase 2 noch 18% vom Polymerisationsgrad 200 bzw. in der Phase 1 noch 18% vom Polymerisationsgrad 1000 sind, befinden sich bei $\varphi = 1000$ diese beiden Polymerisationsgrade praktisch nur noch in je einer Phase.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Beantwortung der Frage, ob die Trennbarkeit mit wachsendem Polymerisationsgrad abnimmt. Um die Antwort geben zu können, ist noch folgendes vorauszuschicken. Fraktioniert man Gemische mit verschiedenen mittleren Polymerisationsgraden, so muß man, um überhaupt eine Fraktionierung zu erzielen, verschiedene ε-Werte einstellen, und zwar um so kleinere, je höher der Polymerisationsgrad ist, wie aus Gleichung (15) hervorgeht[1]). Die Frage lautet dann: Wenn für jedes Gemisch der ε-Wert eingestellt wird, der zu dessen Fraktionierung am günstigsten ist, wie verhält es sich dann mit der Trennbarkeit bei hohen und niedrigen Polymerisationsgraden? Um bei den verschiedenen Gemischen vergleichbare Punkte zu gewinnen, wollen wir die Trennbarkeit bei dem Polymerisationsgrad P^* untersuchen, bei dem im Mittel die Trennung stattfindet (siehe oben), und die Frage stellen, ob die Trennbarkeit bei diesem Polymerisationsgrad abnimmt, wenn wir ihn größer werden lassen. Wir müssen hierbei zwischen der absoluten und der relativen Trennbarkeit unterscheiden.

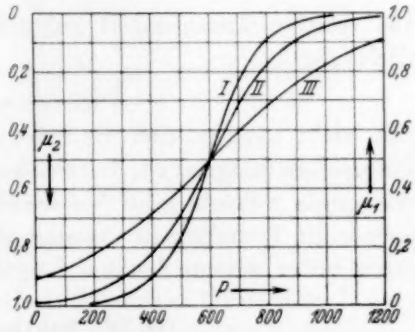

Abb. 3. Trennungskurven bei verschiedenen Werten für φ und ε, derart, daß die Trennung im Mittel beim Polymerisationsgrad $P^* = 600$ stattfindet. *I*: $\varphi = 10$, $\varepsilon = 2{\cdot}3$; *II*: $\varphi = 100$, $\varepsilon = 4{\cdot}6$; *III*: $\varphi = 1000$, $\varepsilon = 6{\cdot}9$.

Die absolute Trennbarkeit hängt davon ab, in welcher Weise sich das Trennungsverhältnis ϑ mit dem Polymerisationsgrad verändert. Für sie ist also der Quotient $d\vartheta/dP$ maßgebend. Nach (15) ist:

$$\frac{d\vartheta}{dP} = \frac{\varepsilon}{\varphi RT} e^{P\varepsilon/RT}.$$

Beim Polymerisationsgrad P^* ist dann nach Berücksichtigung von (16)

$$\left(\frac{d\vartheta}{dP}\right)_{P=P^*} = \frac{\ln \varphi}{P^*}. \tag{17}$$

[1]) Man muß also bei höheren Polymerisationsgraden weniger Fällungsmittel zusetzen.

Man sieht also, daß die absolute Trennbarkeit mit wachsendem Polymerisationsgrad abnimmt.

Wichtiger als die absolute Trennbarkeit ist die relative Trennbarkeit. Es ist von vornherein einleuchtend, daß die Polymerisationsgrade 10 und 11 leichter voneinander zu trennen sind, als die Polymerisationsgrade 100 und 101. Wir wollen jedoch die Trennbarkeit der Polymerisationsgrade 10 und 11 mit derjenigen von 100 und 110 vergleichen. Maßgebend hierfür ist der Ausdruck

$$P\frac{d\vartheta}{dP} = \frac{d\vartheta}{d\ln P}.$$

Die relative Trennbarkeit gehorcht daher der aus (17) folgenden Gleichung

$$\left(\frac{d\vartheta}{d\ln P}\right)_{P=P^*} = \ln\varphi. \tag{18}$$

Man sieht hieraus, daß die relative Trennbarkeit unabhängig vom Polymerisationsgrad ist, daß es also auch für die höchsten Polymerisationsgrade ε-Werte gibt, bei denen innerhalb eines gewissen P-Bereiches die Trennbarkeit dieselbe ist, wie für niedere Polymerisationsgrade unter entsprechenden Bedingungen.

III. Die fraktionierte Fällung.

a) Das Trennungsverhältnis.

Setzt man der Lösung eines makromolekularen Stoffes so viel Fällungsmittel zu, daß sich ein Teil des gelösten Stoffes abscheidet, so geht dieses meistens in der Form vor sich, daß die Lösung in zwei flüssige Phasen zerfällt, deren eine (Bodenkörper) den gelösten Stoff in erhöhter Konzentration enthält[1]). Das Löslichkeitsgleichgewicht, das sich hierbei einstellt, ist also ein Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen, auf das die im vorigen Abschnitt abgeleiteten Beziehungen (mit einigen sinngemäßen Veränderungen) anwendbar sind.

In einer vorangegangenen Arbeit[2]) ist gezeigt worden, daß das Löslichkeitsgleichgewicht folgender Gleichung gehorcht

$$K/c_2 = e^{P\varepsilon/Rt}. \tag{19}$$

Hierin hängt wieder die Übergangsenergie ε nach (2) oder (3) von der Menge des zugesetzten Fällungsmittels ab[3]). t ist eine Tempe-

[1]) G. V. Schulz, Löslichkeit III. Schulz und Jirgensons, Löslichkeit VII.
[2]) G. V. Schulz und B. Jirgensons, loc. cit. [3]) Das Vorzeichen von ε ist in dieser Arbeit anders gerechnet als bei Schulz und Jirgensons.

raturfunktion, und c_2 die Konzentration des gelösten Stoffes in der Lösungsphase. Die Konzentration im Bodenkörper sei c_1. Wie die Versuche zeigten, ist

$$K = \lambda c_1, \tag{20}$$

worin λ ein Aktivitätsfaktor ist, der in der Größenordnung 10 bis 10^2 liegt. Aus (19) und (20) ergibt sich für das Teilungsverhältnis

$$\tau = \frac{c_1}{c_2} = \frac{1}{\lambda} e^{P\varepsilon/Rt}$$

und für das Trennungsverhältnis

$$\vartheta = \frac{v_1 c_1}{v_2 c_2} = \frac{v_1}{v_2 \lambda} e^{P\varepsilon/Rt}. \tag{21}$$

Um die Gleichungen des vorigen Abschnittes auf die fraktionierte Fällung anwenden zu können, setzen wir

$$\varphi' = v_2 \lambda / v_1 \tag{22}$$

und erhalten in Analogie zu Gleichung (15)

$$\vartheta = \frac{1}{\varphi'} e^{P\varepsilon/Rt}. \tag{23}$$

Die Größe von φ' ergibt sich aus folgender Überlegung. Zahlreiche Versuche zeigten, daß die sich abscheidende Bodenkörperphase etwa 1% der Flüssigkeit enthält; es ist also $v_2/v_1 \approx 10^2$. Da der Faktor λ, wie erwähnt, in der Größenordnung 10 bis 10^2 liegt, ist also φ' von der Größenordnung 10^3 bis 10^4. Bei den folgenden Berechnungen wird $\varphi' = 10^3$ gesetzt; die Trennungskurven entsprechen dann der Kurve III in Abb. 3.

b) Die Trennbarkeit in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad.

Wegen der Analogie von Gleichung (5) und (8) bekommen wir für die absolute Trennbarkeit bei der fraktionierten Fällung

$$\left(\frac{d\vartheta}{dP}\right)_{P=P^*} = \frac{\ln \varphi'}{P^*} \tag{24}$$

und für die relative Trennbarkeit

$$\left(\frac{d\vartheta}{d \ln P}\right)_{P=P^*} = \ln \varphi'. \tag{25}$$

Es zeigt sich also, daß auch bei der Fraktionierung durch Fällung die relative Trennbarkeit mit wachsendem Polymerisationsgrad nicht abnimmt, so daß dieser Methode hinsichtlich des Molekulargewichtes keine obere Grenze gesetzt ist.

In einer vorangegangenen Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß das Löslichkeitsgleichgewicht bei einigen Stoffen, die aus verzweigten Molekülen bestehen, der Gleichung

$$K/c_2 = e^{P^m \varepsilon/RT} \tag{26}$$

gehorcht, wobei m eine Konstante ist, die zwischen 0·6 und 1 liegt. In diesem Fall bekommen wir für die Trennbarkeiten

$$\left(\frac{d\vartheta}{dP}\right)_{P=P^\circ} = \frac{m \ln \varphi'}{P^*} \tag{24'}$$

und

$$\left(\frac{d\vartheta}{d \ln P}\right)_{P=P^\circ} = m \ln \varphi'. \tag{25'}$$

Die relative Trennbarkeit ist also auch in diesem Fall vom Molekulargewicht unabhängig. Nur sind die Absolutwerte der Trennbarkeit unter sonst gleichen Bedingungen durch den Faktor m etwas vermindert.

In vielen Fällen nimmt φ' mit wachsender Menge des zugesetzten Fällungsmittels zu. Da man bei der Ausfällung höherer Polymerisationsgrade weniger Fällungsmittel zusetzen muß, ergibt sich dadurch trotz der Gültigkeit von Gleichung (25) eine geringe Abnahme der relativen Fällbarkeit mit wachsendem Polymerisationsgrad. Dieser Effekt ist jedoch zahlenmäßig ziemlich unbedeutend und kann bei praktischen Fällungsversuchen leicht dadurch ausgeglichen werden, daß man aus verdünnteren Lösungen ausfällt, wodurch v_2 im Verhältnis zu v_1 erhöht wird.

c) Einfluß der Temperatur.

Beim Übergang von der Fraktionierung durch Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten zur fraktionierten Fällung wurde an Stelle von T die Temperaturfunktion $\mathfrak{t}$ eingeführt. Eine genauere Untersuchung über sie ist a. a. O.[2]) durchgeführt worden. Die Einführung dieser Funktion war deshalb notwendig, weil die Fällbarkeit der makromolekularen Stoffe sehr viel stärker von der Temperatur abhängt, als dieses der Fall sein würde, wenn im Exponenten von Gleichung (19) $P\varepsilon/RT$ stehen würde.

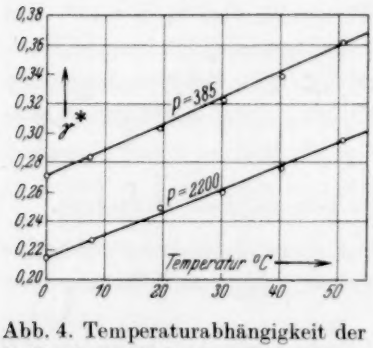

Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Fällbarkeit (γ^*) für zwei Polystyrole. γ^* ist der Gehalt an Methanol, bei dem eben die Ausfällung eintritt.

Ein Bild von der Temperaturabhängigkeit der Fällbarkeit gibt Abb. 4, in der als Funktion der Temperatur die Menge des Fällungsmittels aufgetragen ist, die gerade zur beginnenden Ausfällung nötig ist[3]). Man sieht daraus z. B., daß zur Fällung des Polymerisations-

[1]) G. V. Schulz und B. Jirgensons, loc. cit. [2]) G. V. Schulz und B. Jirgensons, loc. cit. (Sie ist dort mit ϑ bezeichnet.) [3]) Die Abbildung ist einer früheren Arbeit (Löslichkeit III) entnommen.

grades 385 bei 0° C dieselbe Methanolmenge notwendig ist, wie bei 38° zur Fällung des Polymerisationsgrades 2200.

Da in der Temperaturfunktion t einige Größen enthalten sind, deren genaue Ermittelung Schwierigkeiten macht, ist es bei der fraktionierten Fällung nicht ohne weiteres möglich, ε aus dem Lösungsgleichgewicht auszurechnen. Man behandelt in diesem Fall am besten die Größe $\varepsilon/R\mathrm{t}$ als Einheit. Sie sei als

$$\varepsilon_t = \varepsilon / R\mathrm{t} \tag{27}$$

bezeichnet. Das Trennungsverhältnis ist dann nach (23) und (27)

$$\vartheta = \frac{1}{\varphi'} e^{P\varepsilon_t}. \tag{28}$$

Für die Bedingungen, unter denen die Trennung im Mittel beim Polymerisationsgrad P^* stattfindet, erhalten wir aus (23) in Analogie zu (16)

$$\varepsilon_t = \frac{\varepsilon}{R\mathrm{t}} = \frac{\ln \varphi'}{P^*}. \tag{29}$$

Bei konstanter Temperatur ist also ε um so kleiner zu wählen, je größer der Polymerisationsgrad ist. D. h., je höher der mittlere Polymerisationsgrad des zu trennenden Gemisches ist, um so genauer muß die Konzentration des Fällungsmittels abgestuft werden. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit von ε_t ist es übrigens auch möglich, die Fraktionierung bei konstantem Fällungsmittelgehalt durch Variation der Temperatur vorzunehmen.

d) Die statistische Verteilung der Molekulargewichte in Fraktionen.

Die Molekulargewichtsverteilung in einer Fraktion hängt von der Verteilung im Ausgangsprodukt und den Werten für ϑ, die bei der Fraktionierung angewandt wurden, ab. Sei die Verteilungsfunktion des Ausgangsproduktes

$$m_{P(0)} = f(P),$$

so ist die der ersten Fraktion, nach (10a) durch die Gleichung

$$m_{P(1)} = m_{P(0)} \frac{\vartheta}{1+\vartheta} \tag{30a}$$

gegeben. Der in Lösung verbleibende Rest hat dann die Verteilung

$$m_{P(2)} = m_{P(0)} \frac{1}{1+\vartheta}. \tag{30b}$$

Hierbei ist zu bedenken, daß ϑ eine Funktion von P ist, die durch die bei einer bestimmten Fraktionierung konstanten Größen φ', ε und t in (23) bzw. φ' und ε_t in Gleichung (28) festgelegt ist.

Um im folgenden eine anschauliche Darstellung der Zusammensetzung von Fraktionen zu geben, nehmen wir als Verteilung der Ausgangssubstanz die eines Polymerisates an. Ein solches hat, wie in einer früheren Arbeit nachgewiesen wurde[1]), eine Verteilung, die durch folgende Funktion beschrieben wird:

$$m_{P(0)} = -\tfrac{1}{2} \ln^3 \alpha \, \alpha^P P^2. \tag{31}$$

Hierbei bedeutet $m_{P(0)}$ die Menge in Gramm vom Polymerisationsgrad P in 1 g Ausgangssubstanz (Massenverteilungsfunktion)[2]). Nimmt speziell α den Wert 0·996 an, so ergibt sich ein Polymerisat mit dem mittleren Polymerisationsgrad 500, das in Abb. 5 dargestellt ist.

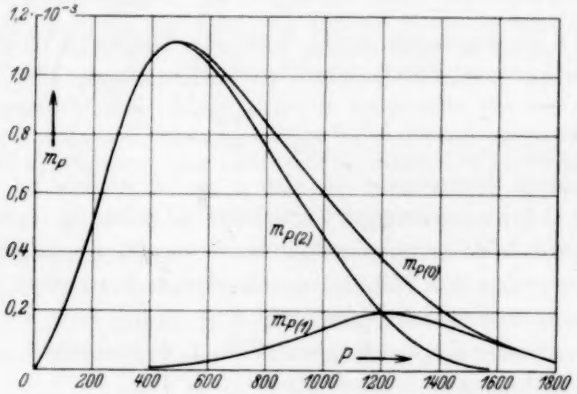

Abb. 5. Verteilungsfunktion eines Polymerisates [$m_{P(0)}$] und zweier Fraktionen [$m_{P(1)}$ und $m_{P(2)}$], in die es zerlegt ist.

Es ist jetzt angenommen, daß von diesem Polymerisat eine erste Fraktion abgetrennt worden ist, wobei die Fraktionierbedingungen so gewählt sind, daß die Trennung im Mittel bei $P^* = 1200$ stattfindet. Zu diesem Zweck ist $\varphi' = 10^3$ und $\varepsilon_t = 6{\cdot}91/1200 = 5{\cdot}75 \cdot 10^{-3}$ gesetzt worden [vgl. Gleichung (29)]. Es ist also in diesem Fall

$$\vartheta = 10^{-3} e^{5{\cdot}75 P \cdot 10^{-3}}.$$

Wir setzen diesen Wert für ϑ in (30a) ein und ersetzen ferner $m_{P(0)}$ nach (31) mit $\alpha = 0{\cdot}996$; dann ergibt sich die mit $m_{P(1)}$ bezeichnete Kurve in Abb. 5. Setzen wir die entsprechenden Größen in (30b) ein, so erhalten wir die Verteilung für den nach der Abtrennung

[1]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47.

[2]) Genaueres über Verteilungsfunktionen ist bei G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27, sowie in der nachfolgenden Arbeit zu finden.

der Fraktion 1 übrigbleibenden Rest. Man sieht, daß die beiden Fraktionen durch Maximumkurven dargestellt werden, die sich ziemlich stark überschneiden. Die Fraktionierung ist also keine ideale, in dem oben charakterisierten Sinne, und die beiden Fraktionen sind noch recht uneinheitliche Produkte.

In Abb. 6 ist eine nochmalige Aufteilung der 1. Fraktion dargestellt[1]). Die Unterfraktionen sind durch die Indices 1, 1 und 1, 2 bezeichnet. Man erhält ihre Verteilungsfunktion durch Multiplikation

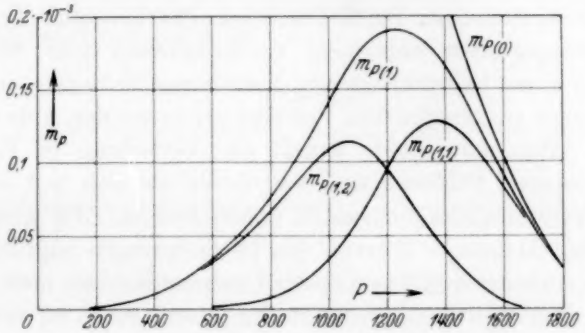

Abb. 6. Weiterfraktionierung der Fraktion 1 aus Abb. 5. (Vergrößerter Maßstab.)

der Verteilungsfunktion der Fraktion 1 mit den Trennungsfaktoren, die der neuen Fraktionierung entsprechen. Es ist also

$$m_{P(1,1)} = m_{P(0)} \left(\frac{\vartheta}{1+\vartheta}\right) \left(\frac{\vartheta'}{1+\vartheta'}\right) \tag{32a}$$

und

$$m_{P(1,2)} = m_{P(0)} \left(\frac{\vartheta}{1+\vartheta}\right) \left(\frac{1}{1+\vartheta'}\right), \tag{32b}$$

wobei ϑ' das bei der zweiten Fraktionierung angewandte Trennungsverhältnis ist. So kann man durch fortlaufende Multiplikation mit den Faktoren $\vartheta/(1+\vartheta)$ und $1/(1+\vartheta)$ die Verteilungsfunktionen von Fraktionen immer höherer Ordnung erhalten. Bei der in der Abb. 6 dargestellten Unterteilung der Fraktion 1 wurden für φ' und ε_t die gleichen Werte benutzt, wie bei der Abtrennung der Fraktion 1.

Man erkennt aus den obigen Ausführungen, daß die Weiterfraktionierung von Fraktionen beliebig oft fortgesetzt werden kann. Für die Verteilungsfunktionen erhält man dann Produktausdrücke der in (32) dargestellten Art, bei denen die Anzahl der Faktoren, die hinter

[1]) Praktisch geht man dabei so vor, daß man die Fraktion wieder auflöst und dann einen Teil von ihr ausfällt.

der Verteilung für das Ausgangsprodukt $m_{P(0)}$ stehen, gleich der Anzahl der Einzeltrennungen ist, durch die die Fraktion entstanden ist. Es zeigt sich übrigens, daß die Verteilung im Ausgangsprodukt auf die allgemeine Gestalt der Verteilungsfunktionen von Fraktionen nur geringen Einfluß hat.

e) Zunehmende Einheitlichkeit bei fortgesetzter Fraktionierung.

Von besonderem Interesse ist die Untersuchung der Frage, in welcher Weise bei fortgesetzter Fraktionierung die Einheitlichkeit der Fraktionen zunimmt. Da die Ausdrücke (32) besonders bei höheren Fraktionierungsgraden unbequem zu handhaben sind, wollen wir uns hierbei eines halbgraphischen Verfahrens bedienen, indem wir die punktweise ausgerechneten Verteilungskurven der Abb. 5, 6 usw. auswerten. Wie man sieht, ähnelt die Verteilung in Fraktionen stark Gaussschen Fehlerkurven, von denen sie sich fast nur durch ihre nicht vollkommene Symmetrie unterscheiden. Wir wollen daher im folgenden Gausssche Kurven den Betrachtungen zugrunde legen.

Zur quantitativen Erfassung der Uneinheitlichkeit muß man von den bisher dargestellten Massenverteilungsfunktionen zu den Häufigkeitsverteilungsfunktionen übergehen. Diese gehen aus jenen durch Division durch P hervor. Die Häufigkeitsverteilungsfunktion

$$n_P = h(P) \tag{33}$$

gibt an, wieviel Mole n_P vom Polymerisationsgrad P in 1 Grundmol des Gemisches enthalten sind[1]). Sie hängt mit der Massenverteilungsfunktion nach der Gleichung

$$n_P = m_P/P \tag{34}$$

zusammen.

In Abb. 7 sind die Häufigkeitsverteilungen für die vorangehend beschriebenen Fraktionen dargestellt. Sie sind aus Abb. 6 durch Division mit P erhalten worden. Es liegen hier wieder Kurven vor, die näherungsweise durch Gausssche Fehlerkurven wiedergegeben werden können. Für sie gilt der Ausdruck[2])

$$h(P) = h_{\max}\, e^{-\pi q^2 (P - P_{\max})^2}, \tag{35}$$

worin $h_{\max}$ die Häufigkeit und $P_{\max}$ der Polymerisationsgrad am Maximum sind. Ferner ist $q = P_{\max} h_{\max}$.

[1]) Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27; sowie die nachfolgende Arbeit. Die hier verwendeten Verteilungsfunktionen sind auf ein Grundmol der Ausgangssubstanz bezogen. Das ist jedoch für die folgenden Rechnungen ohne Belang. [2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27.

Als Maß der Uneinheitlichkeit wurde früher[1]) der Ausdruck

$$U = \frac{P_\eta}{P} - 1 \tag{36}$$

vorgeschlagen, wobei P der mittlere Polymerisationsgrad und P_η der viscosimetrisch ermittelte Durchschnittspolymerisationsgrad ist, der um so stärker von P abweicht, je uneinheitlicher der Stoff ist[2]). Wie a. a. O.[3]) gezeigt wurde, ist bei Gaussschen Verteilungen

$$\frac{P_\eta}{P} = 1 + \frac{1}{2\pi (q P_{\max})^2}.$$

Die Uneinheitlichkeit ist dann

$$U = \frac{1}{2\pi (q P_{\max})^2}. \tag{37}$$

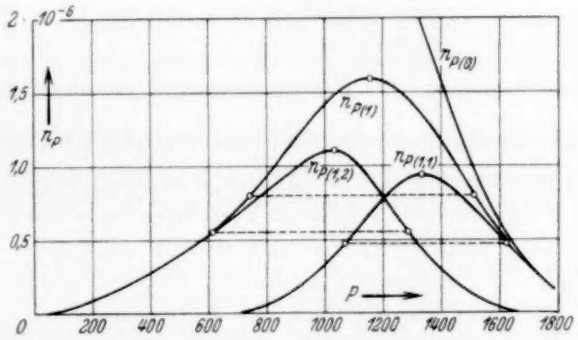

Abb. 7. Häufigkeitsverteilungsfunktionen der in Abb. 6 dargestellten Fraktionen. Die Kreise geben die Stellen an, an denen die Funktionen den Wert $h_{\max}$ und $\frac{1}{2} h_{\max}$ annehmen. Die punktierten Linien bezeichnen die Halbwertsbreiten.

Es ist vorteilhaft, Gleichung (37) noch in der Weise umzuformen, daß an Stelle von q die Halbwertsbreite eingeführt wird. Bezeichnen wir den Polymerisationsgrad, bei dem h den Wert $h_{\max}/2$ hat, mit $P_{1/2}$ so erhalten wir aus (35)

$$\ln h_{\max} - \ln (h_{\max}/2) = \ln 2 = \pi q^2 (P_{1/2} - P_{\max})^2,$$

$$q^2 = \frac{\ln 2}{\pi (P_{1/2} - P_{\max})^2}.$$

Setzen wir diesen Wert in (37) ein, so ergibt sich

$$U = \frac{1}{2 \ln 2} \left(\frac{P_{\max} - P_{1/2}}{P_{\max}} \right)^2 = 0{\cdot}724 \left(\frac{P_{\max} - P_{1/2}}{P_{\max}} \right)^2, \tag{38}$$

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 43. [2]) W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1439. E. O. Kraemer und W. D. Lansing, J. physic. Chem. **39** (1935) 153. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 393; **32** (1936) 27. [3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **41** (1939) 466.

ist die Kurve nicht ganz symmetrisch, so verwendet man an Stelle von $P_{max}-P_{1/2}$ zweckmäßig die halbe Differenz der rechts und links vom Maximum erhaltenen Werte von $P_{1/2}$.

In den Verteilungskurven der Abb. 7 sind die Werte von h_{max} und $h_{max}/2$ durch Punkte markiert. Eine Auswertung nach (38) ergibt für die Fraktion 1: $U_1 = 0{\cdot}081$, für die Fraktion 1,1: $U_{1,1} = 0{\cdot}035$ und für die Fraktion 1,2: $U_{1,2} = 0{\cdot}071$. Die Uneinheitlichkeit des Ausgangsproduktes war $0{\cdot}5$[1]). Man sieht hieraus, daß bei fortlaufender Fraktionierung die Uneinheitlichkeit zuerst sehr rasch, dann langsamer abnimmt. Zu völlig einheitlichen Produkten würde man auf diesem Wege allerdings nur durch einen unendlich oft fortgesetzten Prozeß der beschriebenen Art gelangen.

In der nachfolgenden Arbeit, die die Ermittelung von Verteilungsfunktionen durch quantitative Fraktionierung behandelt, werden noch weitere Berechnungen von Fraktionierungen durchgeführt werden.

IV. Zusammenstellung der für die Fraktionierung wichtigen Größen.

Betrachten wir zunächst den Faktor φ' in Gleichung (23) bzw. (28). Fraktioniert man ein Gemisch durch Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten, so kann man deren Volumverhältnis willkürlich abstufen[2]). Bei der Fraktionierung durch Ausfällung hingegen stellt sich φ' von selbst ein, und zwar hängt es von den Konzentrationen des gelösten Stoffes und des Fällungsmittels ab. Versuche ergaben nun, daß das Volumen des Bodenkörpers (bzw. sein Quellungszustand) unter sonst gleichen Bedingungen nur sehr wenig von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängt. Daher wird φ' um so größer, je größer das Volumen, bzw. je geringer die Konzentration der Ausgangslösung ist. Es erweist sich als vorteilhaft, mit der Konzentration des zu fraktionierenden Stoffes nicht über 2% zu gehen, und in schwierigen Fällen aus Lösungen sehr viel geringerer Konzentration auszufällen.

Die anderen für die Fraktionierung wichtigen Faktoren sind in der Größe

$$\varepsilon_t = \varepsilon/Rt = f(\gamma, T) \tag{39}$$

zusammengefaßt [vgl. auch Gleichung (28)]. Hierbei ist es gleichgültig, ob wir ε_t durch Variation der Fällungsmittelkonzentration oder der Temperatur beeinflussen.

[1]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47.

[2]) Vgl. die Fraktionierversuche von G. V. Schulz und E. Nordt, J. prakt. Chem. **155** (1940) 115.

Die chemische Natur des Lösungs- und Fällungsmittels hat auf die Trennbarkeit in erster Linie nur insofern Einfluß, als von ihr die Funktion $f(\gamma)$ in (2) bzw. die Konstanten A und B in (3) abhängen. Hat man auf Grund der Funktion (2) oder (3) einen geeigneten ε_t-Wert hergestellt, so tritt bei allen Lösungs- und Fällungsmitteln der gleiche Fraktioniereffekt ein. Der Einfluß von Lösungs- und Fällungsmitteln auf den Faktor φ scheint gering zu sein[1]). Außerhalb dieser Effekte wird die Fraktionierbarkeit nicht davon berührt, welches Lösungsmittel bzw. Fällungsmittel man verwendet.

Aus äußeren Gründen ist jedoch die Wahl des Lösungs- und Fällungsmittels nicht gleichgültig. Um ein gutes Absetzen des Niederschlages zu erzielen, ist es zweckmäßig, Flüssigkeiten mit einem möglichst niedrigen spezifischen Gewicht zu verwenden. Ferner ist es günstig, wenn der Brechungsindex des zu fraktionierenden Stoffes von dem des Lösungsmittel—Fällungsmittel-Gemisches recht stark abweicht, da man dann besser den Punkt erkennen kann, an dem die Ausfällung beginnt.

Besonders wichtig erscheint mir der Nachweis, daß die relative Trennbarkeit unabhängig vom Molekulargewicht ist. Daraus ergibt sich, daß der Möglichkeit, polymolekulare Gemische in Fraktionen zu zerlegen, hinsichtlich des Molekulargewichtes keine obere Grenze gesetzt ist. Hierbei darf allerdings nicht übersehen werden, daß gewisse äußere Schwierigkeiten zunehmen, wenn das mittlere Molekulargewicht des Gemisches sehr groß wird. Das liegt daran, daß die Größe ε_t wegen (29) sehr kleine Werte annimmt, wenn der Polymerisationsgrad P^*, bei dem im Mittel die Trennung stattfindet, sehr groß wird. In solchen Fällen ergibt sich daher die Notwendigkeit, die Fällungsmittelkonzentration sehr sorgfältig abzustufen und die Temperatur sehr genau konstant zu halten. Die Einhaltung dieser Bedingungen bereitet jedoch keine Schwierigkeit. Sie darf allerdings nicht vernachlässigt werden, wenn man befriedigende Ergebnisse erzielen will.

Wendet man in der eingangs beschriebenen Weise an Stelle einer fraktionierten Fällung eine fraktionierte Lösung an, so hat man es mit den gleichen Verteilungsgleichgewichten zu tun. Allerdings sind bei dieser Methode die Bedingungen für eine gute Einstellung des Gleichgewichtes weniger günstig als bei der Fällungsmethode. Bei letzterer geht die Abscheidung in der Form vor sich, daß zu-

[1]) Eine genauere Untersuchung über die Abhängigkeit des Faktors φ' vom Lösungs- und Fällungsmittel ist geplant.

nächst in sehr großer Zahl mikroskopisch kleine Tröpfchen entstehen, die dann allmählich (nach Stunden oder Tagen) zusammenfließen. Durch die hierbei auftretende außerordentlich große Grenzfläche sind ausgezeichnete Bedingungen dafür gegeben, daß sich die Moleküle zwischen den beiden Phasen leicht austauschen, so daß die endgültige Verteilung genau dem berechneten Gleichgewicht entspricht. Bei der Lösungsmethode sind jedoch die Austauschbedingungen sehr viel ungünstiger, so daß man sehr oft die berechneten Gleichgewichte nicht oder erst nach sehr langen Zeiten erreichen wird.

Es sei noch bemerkt, daß in einigen, jedoch wenigen Fällen die Ausfällung in der Form der Neubildung einer festen (kristallisierten?) Phase vor sich geht. Wenn dieses eintritt, ist eine Fraktionierung der Substanz außerordentlich erschwert. Das liegt einerseits daran, daß die Austauschbedingungen zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit sehr viel schlechter sind als zwischen zwei Flüssigkeiten, und ferner daran, daß in solchen Fällen erhebliche Überschreitungserscheinungen auftreten, die ein genaues Abstufen der Fällungsmittelmenge schwierig machen[1]).

Zum Schluß möchte ich noch einmal darauf hinweisen, daß die hier gegebenen Berechnungen auf einer breiten experimentellen Grundlage beruhen. Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht, die in den Gleichungen (19), (23) und (28) formuliert wurde, ist an einer großen Anzahl von Systemen bestätigt worden[2]). Ferner wurde von Signer und Gross[3]) durch Messungen mit der Ultrazentrifuge gezeigt, daß die Molekulargewichtsverteilung fraktionierter Produkte durch Maximumkurven dargestellt werden kann, deren Halbwertsbreite in den Bereich der hier berechneten Kurven hineinfällt. Die allgemeineren Gesetzmäßigkeiten wie z. B. die Unabhängigkeit der relativen Trennbarkeit vom Molekulargewicht entsprechen den Erfahrungen, die an zahlreichen Beispielen im Freiburger Laboratorium gemacht werden konnten, und die es ermöglichten, die Fraktionierung durch Fällung zu einer auch für quantitative Zwecke verwendbaren Methode auszubauen[4]).

[1]) G. V. Schulz und E. Nordt, J. prakt. Chem. **155** (1940) 115. [2]) G. V. Schulz und B. Jirgensons, Löslichkeit VIII. [3]) R. Signer und H. Gross, Helv. chim. Acta **17** (1934) 726. [4]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379; **32** (1936) 27. G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 47. E. Husemann, J. prakt. Chem. **155** (1940) 13.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des chemischen Universitätslaboratoriums.

Die Ableitung des Begriffes „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" aus einer Betrachtung über die Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion bei normalen und hochpolymeren Flüssigkeiten.

Von

Kurt Ueberreiter.

(Eingegangen am 6. 3. 40.)

Die in einer vorangehenden Arbeit entwickelten Anschauungen über die Vorgänge beim Einfrieren einer Flüssigkeit werden überprüft.

Es wird eine Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion zuerst bei normalen Flüssigkeiten vorgenommen; es ergibt sich ein Ausdruck für die Gesamtentropie:

$$S = S_{\text{Temperatur}} + S_{\text{Lage + Orientierung}} + S_{\text{Schwingung}}.$$

Die Bedeutung der einzelnen Summanden wird diskutiert, und das Glied S_{LO} als der beim Einfrieren festgelegte Anteil erkannt. Die bei eingefrorenen Flüssigkeiten am absoluten Nullpunkt noch vorhandenen Entropierestbeträge sind Anteile des Gliedes S_{LO}.

Die Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion bei hochpolymeren Substanzen ergibt einen Ausdruck für die gesamte Entropie:

$$S = S_{\text{Schwing.}} + S_{LO}^{\text{Mikro}} + S_{\text{Temp.}}^{\text{Mikro}} + S_{LO}^{\text{Makro}} + S_{\text{Temp.}}^{\text{Makro}},$$

welcher sich bei Makrostrukturen mit großer Gliederzahl n zu folgender Beziehung vereinfacht:

$$S = S_{\text{Schwing.}} + S_{LO}^{\text{Mikro}} + S_{\text{Temp.}}^{\text{Mikro}}.$$

Eine Erörterung über diese Beziehung erbringt die Übereinstimmung mit der in der vorigen Arbeit vertretenen Auffassung, daß die Lage des Einfriergebietes bei hochpolymeren Stoffen von der Beweglichkeit der Mikrobestandteile ihrer Makrostruktur abhängt.

Das sprunghafte Ansteigen der Einfriertemperatur bis zum schließlichen Konstantbleiben bei hohen Molekulargewichten wird auf die starke Abnahme der Zahl der frei bewegbaren endständigen Mikroglieder der Makrostruktur mit wachsender Gliederzahl n erklärt.

Die Ursache für das Auftreten eines Knickes auf der Volumen/Temperatur-Kurve beim Einfriergebiet der Flüssigkeiten wird in anschaulicher Weise erörtert.

1. Einleitung.

In einer vorangehenden Arbeit[1]) wurden neue Gedankengänge über die Einfriererscheinungen bei Flüssigkeiten aufgestellt, wobei

[1]) K. Ueberreiter, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 361.

das Festliegen von Entropiebeträgen im Einfriergebiet als ein mit dem Einfrieren eng verknüpfter Vorgang geschildert wurde. Andere Versuche, welche den besonderen Unterschied zwischen einer normalen Flüssigkeit und einem polymeren Kunstharz aufzeigen sollten, führten zu dem Begriff „Flüssigkeit mit fixierter Struktur", der es gestattet, alle neu hinzukommenden, die Hochpolymeren kennzeichnenden Eigenschaften mühelos zu erklären.

Eine erneute Durchsicht dieses Problems ergab die Möglichkeit, die neuen Begriffe aus bekannten Beziehungen abzuleiten, worüber kurz berichtet werden soll.

2. Das Einfrieren normaler Flüssigkeiten.

Das Einfrieren von Flüssigkeiten[1]) bei genügender Unterkühlung unter Vermeidung von Kristallisation wird durch starkes Ansteigen der Relaxationszeit der Struktur in einem von der Molekülkonstitution bestimmten Temperaturbereich, dem Einfriergebiet, verursacht. Wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit die durch die Relaxationszeit bedingte Geschwindigkeit überschreitet, dann wird im Einfrierbereich die Flüssigkeit in einer Struktur eingefroren, die unstabil und von der Geschwindigkeit der Abkühlung abhängig ist. Da die Energie und die Entropie unter anderem von der gegenseitigen Orientierung der Moleküle abhängen, bedeutet dies, daß gewisse Anteile der Energie und der Entropie im Einfriergebiet bei Werten festgelegt werden, die über ihrem Gleichgewichtswert liegen, was wiederum zu Nachwirkungserscheinungen Anlaß gibt.

3. Flüssigkeit mit einer Makrostruktur.

Wenn die monomeren Einzelglieder einer polymerisier- oder kondensierbaren Flüssigkeit zu Ketten oder Netzen verbunden werden, dann entsteht eine Flüssigkeit, deren Struktur fixiert worden ist und deren neue Makrostruktur der Träger der besonderen die Hochpolymeren auszeichnenden Merkmale ist. In der früheren Arbeit wurde außerdem die Auffassung vertreten, daß in einer hochpolymeren fixierten Flüssigkeit die Lage des Einfriergebietes von der Gelenkigkeit der Mikrobestandteile der Makromoleküle bestimmt wird, je nachdem die Gelenke der Einzelglieder beweglich, halbstarr oder steif sind.

[1]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796.

4. Die Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion bei normalen Flüssigkeiten.

Die Prüfung der Richtigkeit dieser Vorstellungen hat an das oben über das Festlegen von Energie- und Entropieanteilen im Einfriergebiet gesagte anzuknüpfen und ergibt sich unmittelbar aus den üblichen Anschauungen über den flüssigen Zustand.

Zu diesem Zwecke müssen die thermodynamischen Zustandsgrößen wie die Energie U, die Entropie S usw. in verschiedene Anteile zerlegt werden und zwar sollen zuerst die Verhältnisse bei normalen Flüssigkeiten besprochen werden.

Für diese ergibt sich die Zerlegung:

1. Die Anteile $U_{\text{Schwing.}}$, $S_{\text{Schwing.}}$, die von den inneren Koordinaten der Moleküle, d. h. insbesondere von den Schwingungen der Molekülbestandteile gegeneinander abhängen.

2. Diejenigen Anteile der thermodynamischen Funktion, die von der Bewegung der Moleküle als Ganzes abhängen; es sind das diejenigen Bewegungen, die beim Gaszustand die Translation und Rotation der Moleküle darstellen und die beim flüssigen Zustand zu einer schwingungsähnlichen Bewegung um gewisse mittlere Lagen und Orientierungen entartet sind (U_{LO} und S_{LO}).

Im Falle der Flüssigkeiten können wir daher weiter unterteilen in:

a) Die Anteile U_{LO}, S_{LO} der Zustandsfunktion, die von gewissen Parametern abhängen, welche die mittlere gegenseitige Lage und Orientierung der Moleküle bedingen.

b) Die Anteile $U_{\text{Temp.}}$, $S_{\text{Temp.}}$, die sich auf die schwingungsähnlichen Temperaturbewegungen der Moleküle um diese mittleren Lagen und Orientierungen beziehen.

Der Ausdruck für die Gesamtentropie lautet demnach beispielsweise:

$$S = S_{\text{Temp.}} + S_{LO} + S_{\text{Schwing.}}.$$

5. Diskussion über den beim Einfrieren festgelegten Anteil.

Die einer gegebenen Temperatur entsprechenden Gleichgewichtswerte der verschiedenen Anteile der thermodynamischen Größen ergeben sich aus der Bedingung, daß jeweils der betreffende Anteil der freien Energie $F = U - TS$ seinen kleinsten Wert annimmt. Die Amplituden der unter 1 und 2b beschriebenen Schwingungen oder schwingungsähnlichen Bewegungen stellen sich stets momentan auf

den betreffenden Gleichgewichtswert ein; anders steht es mit den unter 2a erwähnten Parametern der mittleren Lage und Anordnung der Moleküle, die in erster Linie das beschreiben, was man als Struktur der Flüssigkeit zu bezeichnen pflegt. Für diese Parameter und die von ihnen abhängigen Anteile U_{LO}, S_{LO} existieren Relaxationszeiten, d. h. diese Parameter stellen sich nicht momentan auf ihren Gleichgewichtswert ein, sondern nähern sich diesem erst allmählich, wozu also eine gewisse Zeit notwendig ist. Das starke Anwachsen dieser Relaxationszeiten im Einfriergebiet hat das Festlegen der strukturabhängigen Anteile U_{LO}, S_{LO} zur Folge und zwar setzt dieses Festlegen jeweils bei derjenigen Temperatur ein, bei der die durch die Relaxationszeit bedingte Änderungsgeschwindigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit übertroffen wird; unterhalb dieser Temperatur ändern sich die Anteile U_{LO}, S_{LO} nicht mehr oder nur sehr langsam.

Die Anteile $S_{\text{Temp.}}$ und $S_{\text{Schwing.}}$ sind auch im kristallinen Zustand vorhanden, während der Entropieanteil S_{LO} im Flüssigkeitsgebiet endlich, dagegen im kristallinen Zustand gering wird und sich dem Wert 0 nähert.

Als Ergebnis der bisherigen Überlegungen ist also zu folgern, daß bei Zerlegung der Entropie in drei Anteile derjenige Anteil, welcher über die Lage und Orientierung der Moleküle und damit die Struktur aussagt, das Glied U_{LO}, S_{LO}, im Einfriergebiet der Flüssigkeit in verschieden hohen Beträgen „eingefroren wird". Infolge der unterhalb des Einfriergebietes außerordentlich hohen Relaxationszeiten wird die Einstellung des Gleichgewichtswertes des Gliedes S_{LO} sehr erschwert, wenn nicht unmöglich.

6. Zur Frage der Nullpunktsentropie bei eingefrorenen Flüssigkeiten.

Die gesamte Entropie S müßte eigentlich am absoluten Nullpunkt sich dem Wert 0 nähern, wie aber F. Simon und F. Lange[1]) feststellten, ist das bei eingefrorenen Flüssigkeiten z. B. bei glasigem Glycerin nicht der Fall; die genannten Autoren fanden vielmehr einen endlichen Wert für die Nullpunktsentropie. Diese Feststellung erscheint nach dem soeben Gesagten verständlich, das Glied S_{LO} ist für diese noch vorhandenen Entropieanteile verantwortlich. Der am Nullpunkt verbleibende Entropierestbetrag S^0_{LO} ist dann einerseits

[1]) F. Simon und F. Lange, Z. Physik **38** (1926) 227.

von der Geschwindigkeit der Abkühlung im Einfriergebiet abhängig und andererseits von der Dauer der Lagerung, die seit dem Einfrieren verstrichen ist, da theoretisch nach unendlich langer Wartezeit entsprechend der am absoluten Nullpunkt außerordentlich angewachsenen Relaxationszeit auch das Glied S^0_{LO} verschwinden müßte.

7. Die Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion bei „Flüssigkeiten mit fixierter Struktur".

Um die Besonderheiten bei Flüssigkeiten mit fixierter Struktur zu erfassen, ist noch eine weitergehende Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktionen zweckmäßig, und zwar sollen die von der Wärmebewegung und der mittleren gegenseitigen Lage und Orientierung der einzelnen Kettenglieder gegeneinander abhängigen Anteile der Zustandsfunktionen von den auf die inneren Koordinaten bezogenen (Schwingungs-)Anteilen abgespalten werden, so daß die letzteren sich allein auf die gegenseitigen Schwingungen der Atome innerhalb der einzelnen Kettenglieder beziehen.

Es ergibt sich die folgende Zerlegung[1]):

1. Die auf die inneren Freiheitsgrade der einzelnen Kettenglieder bezogenen Anteile $U_{\text{Schwing.}}$, $S_{\text{Schwing.}}$.

2. Diejenigen Anteile, die sich auf die gegenseitige Bewegung der Kettenglieder und zwar

a) U^{Mikro}_{LO}, S^{Mikro}_{LO}, die sich auf deren mittleren gegenseitigen Lagen und Orientierungen und

b) $U^{\text{Mikro}}_{\text{Temp.}}$, $S^{\text{Mikro}}_{\text{Temp.}}$, die sich auf die Wärmebewegung um diese mittleren Lagen beziehen.

3. Die auf mittlere Lage und Orientierung, bzw. die Wärmebewegung der Moleküle als Ganzes bezogenen Anteile:

a) U^{Makro}_{LO}, S^{Makro}_{LO} und

b) $U^{\text{Makro}}_{\text{Temp.}}$, $S^{\text{Makro}}_{\text{Temp.}}$.

Der Ausdruck z. B. für die gesamte Entropie lautet demnach:

$$S = S_{\text{Schwing.}} + S^{\text{Mikro}}_{LO} + S^{\text{Mikro}}_{\text{Temp.}} + S^{\text{Makro}}_{LO} + S^{\text{Makro}}_{\text{Temp.}}.$$

Die Anteile S^{Makro}_{LO} und $S^{\text{Makro}}_{\text{Temp.}}$ werden bei Makrostrukturen mit großer Gliederzahl n sehr klein und können daher vernachlässigt werden. In diesem Falle vereinfacht sich der Ausdruck für die gesamte Entropie zu:

$$S = S_{\text{Schwing.}} + S^{\text{Mikro}}_{LO} + S^{\text{Mikro}}_{\text{Temp.}}.$$

[1]) Eine ähnliche Zerlegung nimmt Huggins in J. physic. Chem. **43** (1939) 1083 vor.

8. Diskussion über die beim Einfrieren festgelegten Anteile.

Eine Wiederholung der im Abschnitt 5 durchgeführten Betrachtungen über diejenigen Anteile der Zustandsfunktion, welche im Einfriergebiet festgelegt werden, gestaltet sich sehr einfach. Die Glieder U_{LO}^{Mikro}, S_{LO}^{Mikro} sind bei großem n allein dafür in Anspruch zu nehmen. Der Anteil S_{LO}^{Mikro} verkörpert aber den Spielraum der möglichen Lagen und Orientierungen, welcher den Einzelgliedern, d. h. den Mikrobestandteilen der Makrostruktur des hochpolymeren Stoffes zukommt.

Nehmen U_{LO}^{Mikro}-, S_{LO}^{Mikro}-Werte an, die keiner stabilen Gleichgewichtslage entsprechen, also bei schnellem Abkühlen über das Einfriergebiet hinweg, dann liegt der gleiche schon bei den normalen Flüssigkeiten festgestellte Befund vor; Nachwirkungserscheinungen werden die Folge sein. Das Einfrieren wird in dem Gebiet erfolgen, in welchem die Relaxationszeit des Bewegungsmechanismus von gleicher Größenordnung wird wie die Abkühlungszeit.

Bei polymeren Stoffen besitzen die einzelnen Kettenglieder eine wesentlich geringere Beweglichkeit gegeneinander, als die Moleküle der entsprechenden monomeren Substanz, was in der Bezeichnung „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" für die ersteren zum Ausdruck gebracht wird. Diese Verringerung der Beweglichkeit geht Hand in Hand mit einer Vergrößerung der Relaxationszeiten, es ist daher verständlich, daß durch Polymerisation oder Kondensation das Einfriergebiet, d. h. der Temperaturbereich, in welchem die Relaxationszeiten mit den Abkühlungszeiten vergleichbar werden, zu höheren Temperaturen verschoben wird.

9. Abhängigkeit der Lage des Einfriergebietes von der Kettenlänge [1].

Den endständigen Kettengliedern der Makromoleküle kommt eine größere Beweglichkeit zu als den Kettengliedern im Inneren einer Kette oder eines Netzes; bei niedrigen Polymerisations- oder Kondensationsgraden, d. h. bei niedriger Anzahl n der Kettenglieder des einzelnen Makromoleküls ist die Anzahl der endständigen Kettenglieder noch vergleichbar mit der Gesamtzahl der Einzelglieder. In diesem Falle hat daher eine Erhöhung des Polymerisations- oder Kondensationsgrades noch eine merkliche Verringerung der gesamten

[1]) Die Anregung zu dieser Auffassung verdankt Verfasser Herrn Dr. G. Molière.

Beweglichkeit und damit eine Erhöhung der Relaxationszeiten und Verschiebung des Einfriergebietes zu höheren Temperaturen zur Folge. Ist jedoch die Anzahl n der Einzelglieder groß genug, so ist die Anzahl der endständigen Kettenglieder gegenüber deren Gesamtzahl zu vernachlässigen, eine weitere Erhöhung des Polymerisations- oder Kondensationsgrades hat dann auf die Lage des Einfriergebietes keinen Einfluß mehr. Der experimentelle Befund über das anfängliche rasche Ansteigen und anschließende Konstantbleiben der Einfriertemperatur mit steigendem Molekulargewicht ist damit zwanglos erklärt.

10. Der Einfluß der Einfriervorgänge auf das Volumen.

Die Lage des Einfriergebietes wird experimentell am bequemsten durch Volumen/Temperaturmessungen bestimmt. Es ergeben sich zwei Bereiche mit verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten, die durch ein Übergangsgebiet — das Einfriergebiet — voneinander getrennt sind. Als Einfriertemperatur wird am zweckmäßigsten der Schnittpunkt der beiden Ausdehnungsgeraden oberhalb und unterhalb des Einfriergebietes gewählt.

Der Zusammenhang solcher Messungen mit dem soeben dargelegten ergibt sich aus der Bemerkung, daß das Volumen einerseits von der mittleren Lage und Orientierung der Moleküle, andererseits von der Schwingungsweite der Wärmebewegung um diese mittleren Lagen abhängt. Der Einfluß der Schwingungsweite auf das Volumen ist allein vorhanden einerseits beim festen Zustand, wo die mittlere Lage und Orientierung der Moleküle der größtmöglichen Ordnung entspricht, und andererseits bei Flüssigkeiten unterhalb des Einfriergebietes, wo die Anordnung der Moleküle in einem mehr oder minder ungeordneten unstabilen Zustand eingefroren ist. Dieser Abhängigkeit des Volumens von der Schwingungsweite der Wärmebewegung überlagert sich bei Flüssigkeiten oberhalb des Einfriergebietes die Abhängigkeit von den Parametern der gegenseitigen Lage und Orientierung. Der letzte Einfluß beruht darauf, daß die bei höheren Temperaturen stabilen Molekülanordnungen, denen größere Anteile der potentiellen Energie und der Entropie zukommen, einem höheren Grad von Unordnung entsprechen und daher sperriger sind, d. h. ein größeres Volumen beanspruchen, als die bei tieferen Temperaturen stabilen, mehr geordneten Lagen und Orientierungen der Moleküle. Oberhalb des Einfriergebietes, wo beide geschilderten Einflüsse zusammenwirken, kommt daher den Flüssigkeiten ein größerer Ausdeh-

nungskoeffizient zu, als unterhalb desselben, wo der Ausdehnungskoeffizient allein durch die mittlere temperaturveränderliche Schwingungsweite der Wärmebewegung bedingt ist.

11. Schluß.

Die bei normalen Flüssigkeiten frei beweglichen Moleküle werden bei Flüssigkeiten mit fixierter Struktur durch die Mikrobestandteile der Makrostruktur ersetzt; durch ihre mehr oder minder bewegungsfähige Verknüpfung wird die Lage des Einfriergebietes im Vergleich zum Monomeren zu höheren Temperaturen verschoben. Nach Ausbildung einer gewissen Makromolekülgröße ist dann die Lage des Einfriergebietes konstant. Ein Vergleich der Einfriergebiete der verschiedenen hochpolymeren Substanzen ergibt dann qualitative Hinweise über die Bewegungsfähigkeit der Mikrobestandteile, die wie das Experiment zeigte, bei kautschukähnlichen Polymeren besonders hoch gefunden wird.

Herrn Professor P. A. Thiessen danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. G. Molière für seine Bemühungen um eine kritische Durchsicht.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie. März 1940.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 115: Rotationsisomerie[1]) VIII (Vinyl-, Acetyl- und Isopropenyl-, Allylderivate).

Von

L. Kahovec und **K. W. F. Kohlrausch.**

(209. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 4. 40.)

Es werden die RAMAN-Spektren von Vinyl-, Acetyl- und Isopropenyljodid (alle drei bisher noch nicht bearbeitet) mitgeteilt, ferner Wiederholungsmessungen an asymmetrischem Dimethyläthylen, Acetylchlorid und -bromid, Isopropenylchlorid und -bromid; endlich werden durch Zusammenfassung aller vorliegender verwendbarer Messungen für Aceton, Allylalkohol, Allylchlorid und -bromid die wahrscheinlichsten Spektren abgeleitet. Gestützt auf dieses experimentelle Material gelingt es die Analyse der Spektren der Vinyl- ($H_2C:CH\cdot X$), Acetyl- $\left(\begin{matrix}H_3C\\X\end{matrix}\!\!>C:O\right)$, Isopropenyl- $\left(\begin{matrix}H_3C\\X\end{matrix}\!\!>C:CH_2\right)$ und Allylderivate ($X\cdot H_2C\cdot HC:CH_2$) durchzuführen und zu zeigen, daß die Unstarrheit der Kette der Allylderivate zu mindestens zwei koexistierenden Raumformen im flüssigen Zustand Veranlassung gibt.

In Mitteilung 113[2]) und 114[3]) wurde das spektrale Verhalten der *n*- und *i*-Propylderivate verglichen, das sind gesättigte, unsymmetrische, isomere Viererketten, von denen die letztere starr, die erstere beweglich ist. Für die vorliegende Mitteilung war geplant, in gleicher Weise die analogen ungesättigten Ketten, das sind die isomeren Allyl- und Isopropenylderivate zu bearbeiten. Zu diesem Zwecke wurden zunächst für die Allylderivate durch Zusammenziehen aller vorhandener brauchbarer Messungen die „wahrscheinlichsten" Spektren abgeleitet und bezüglich der Propenylderivate das β-Jodpropylen neu aufgenommen und die Beobachtungen an β-Chlor- und β-Brompropylen, sowie an asymmetrischem Dimethyläthylen wiederholt und verbessert; auch Polarisationsmessungen an Dimethyläthylen und β-Chlorpropylen wurden durchgeführt

[1]) 8. Mitteilung zu der bisher mit „freie Drehbarkeit" betitelten Reihe.

[2]) G. RADINGER und H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 329.

[3]) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 341.

Als sich aber schon beim Versuch, die einfacheren Spektren der starren Gebilde zu deuten, Schwierigkeiten ergaben, mußte das Programm der Arbeit erweitert und das spektrale Verhalten einerseits der nächst niederen Homologen, das ist der Vinylderivate, andererseits der den Isopropenylderivaten analog gebauten Acetylderivate zum Vergleich herangezogen werden. Um dies zu ermöglichen und gesicherte experimentelle Grundlagen zu gewinnen, wurden Neumessungen an Vinyljodid und Acetyljodid, sowie Wiederholungsmessungen an Acetylchlorid und -bromid vorgenommen. Alle Versuchs- und Rechenergebnisse sind im Anhang zusammengestellt.

Der eine von uns (L. Kahovec) hat der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium, wir beide haben ihr für ihre Unterstützung in materieller und apparativer Hinsicht zu danken.

Diskussion.

A. Die Vinylderivate $H_2C:CH\cdot X$.

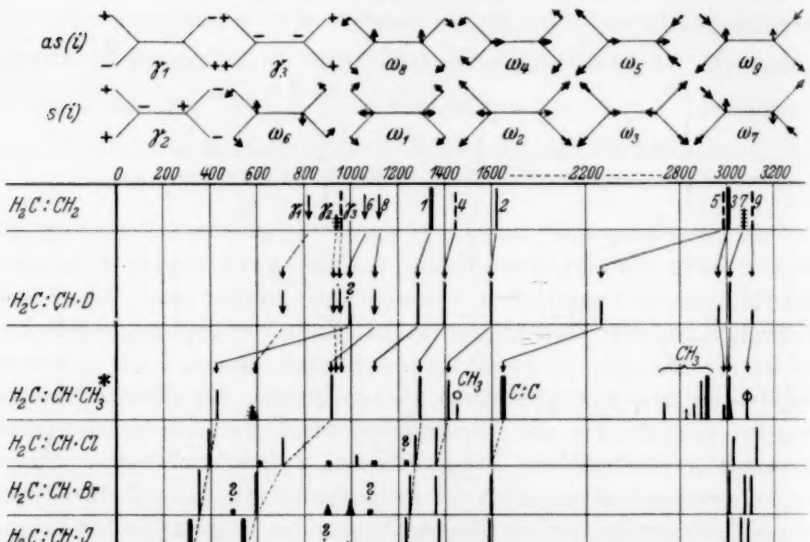

Abb. 1. Der spektrale Übergang vom Äthylen $H_2C:CH_2$ über das Vinylderivat zum Vinylradikal $H_2C:CH$.

In Abb. 1 wird der Versuch gemacht, den spektralen Übergang vom Äthylen $H_2C:CH_2$ über die Vinylderivate $H_2C:CH\cdot X$ mit $X = D,\ CH_3,\ Cl,\ Br,\ J$ zum Vinylradikal $H_2C:CH$ durchzuführen und auf diese Art die Deutung der Vinylderivatspektren zu erreichen. Schon bei dieser einfachsten Aufgabe tritt als grundsätzliche Schwierigkeit der Umstand auf, daß das Äthylenspektrum, so häufig es auch untersucht und theoretisch[1]) behandelt wurde, noch nicht völlig geklärt ist. Die im RAMAN-Effekt[2]) erlaubten Linien sind ausgezogen eingezeichnet und quergestrichelt, wenn sie (entsprechend der Deutung) depolarisiert zu erwarten sind; in Absorption[3]) erlaubte Linien sind längsgestrichelt eingetragen. Die ungefähr zu erwartende Lage der nicht beobachtbaren γ_1-Frequenz und zweier weiterer nicht beobachteter Linien sind durch Pfeile angedeutet. Was die Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den am oberen Rand der Abb. 1 schematisch eingezeichneten Schwingungsformen anbelangt — die zum Symmetriezentrum i antisymmetrischen Formen der ersten Zeile sind abgesehen von γ_1 nur in Absorption, die zu i symmetrischen Formen der zweiten Zeile sind nur im RAMAN-Effekt erlaubt —, so ist sie für $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4, \omega_5, \omega_7, \omega_9$ gesichert. Ob aber die beiden Frequenzen um 950 cm^{-1} als γ_2 und γ_3, oder als ω_6 und ω_8, oder als γ_2, ω_8 bzw. ω_6, γ_3 zu deuten sind, ist nicht gesichert. Von elf beobachtbaren Linien wurden bisher nur neun gefunden, und man weiß nicht, ob dies auf zufällige Entartung oder auf zu geringe Aktivität zurückzuführen ist.

Ähnlich, wenn nicht noch schlechter, liegen die Verhältnisse bei $H_2C:CHD$[4]), wo nur sieben Linien gesichert sind. Und was endlich das Propylen $H_2C:CH\cdot CH_3$ anbelangt, das zweimal[5]) mit recht gut übereinstimmenden Ergebnissen bearbeitet wurde, so fehlen nicht nur CH-Frequenzen der Vinyl-, sondern auch, wie sich später herausstellen wird (Abb. 2 und 3), solche der Methylgruppe; die von ANANTHAKRISHNAN[6]) durchgeführte Polarisationsmessung ist nur qualitativ zu werten.

[1]) Zuletzt bei M. DE HEMPTINNE und C. MANNEBACK, Proc. Ind. Acad. Sci. **9** (1939) 286. [2]) Vgl. z. B. G. GLOCKLER und M. M. RENFREW, J. chem. Physics **6** (1938) 170, 409 (verflüssigtes Äthylen). [3]) Vgl. z. B. L. B. BONNER, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 34 (gasförmiges Äthylen). [4]) M. DE HEMPTINNE, J. JUNGERS und J. DELFOSSE, J. chem. Physics **5** (1937) 527. Daß die Linie 996 vielleicht auch zum Spektrum des Monodeuteroäthylens gehört, wird von BERNHARD und MANNEBACK (vgl. weiter unten) gelegentlich erwähnt. [5]) M. BOURGUEL und L. PIAUX, Bull. Soc. chim. France [5] **2** (1935) 1958. [6]) R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Ind. Acad. Sci. **3** (1936) 527.

Beim Übergang von Äthylen zum Vinylderivat verschwinden alle Symmetrieelemente bis auf die erhalten gebliebene Molekülebene. Alle Schwingungsformen werden RAMAN-aktiv und alle, bis auf die drei γ-Frequenzen, führen zu polarisierten Linien. Das Spektrum des Vinylradikals $H_2C:CH$ mit nur drei CH-Bindungen muß um eine $\nu(CH)$-, eine $\delta(CH)$- und eine $\gamma(CH)$-Frequenz ärmer sein, d. h. es wandert die tiefste $\nu(CH)$-Frequenz aus dem hohen Frequenzbereich ab in den tieferen Bereich, und dafür müssen die zwei tiefsten $\delta(CH)$- und die tiefste $\gamma(CH)$-Frequenz des Äthylenspektrums unendlich langsam werden. Wie sich die überbleibenden Linien bezüglich ihrer Frequenz ändern, läßt sich nicht so ohne weiteres angeben; in der Abbildung wurde angenommen, daß sie sich überhaupt nicht verändern. Dies führt, wie man an der Rückläufigkeit der Übergangslinien in der zweituntersten Zeile sieht, zu gewissen Härten, die allerdings auch auf eine konstitutive Beeinflussung der CH-Bindungen in den Vinylderivaten zurückgeführt werden könnten.

Auch in anderen Vinylderivaten mit genügend einfachen Substituenten (möglichst ohne CH-Bindungen) findet man in den meisten Fällen Linien in dem Frequenzbereich, der nach Abb. 1 den Eigenfrequenzen der Vinylgruppe zuzuordnen wäre. Nur ist, wie man aus den Zahlen der Tabelle A entnimmt, die Lagenkonstanz weniger gut erfüllt, als man wohl erwarten sollte. Dies gilt insbesondere für die drei $\gamma(CH)$- und die drei $\nu(CH)$-Frequenzen.

Tabelle A. Die Eigenfrequenzen der Vinylgruppe im Vinylderivat $H_2C:CH\cdot X$.

$X=$	CH_3	$C\vdots CH$	$C\vdots N$	$CO\cdot OH$	$CO\cdot Cl$	Cl	Br	J
$\gamma(CH)$	580 (1/2)	629 (4 b?)	628 (1)	625 (1)	605 (5?)	620 (00)	497 (00)	435 (0
$\gamma(CH)$	—	875 (3)	878 (2)	860 (4)	—	908 (00)	896 (1/2)	879 (?
$\gamma(CH)$	—	—	965 (0)	975 (2 b)	980 (2)	1024 (1/2)	995 (1 b)	982 (1
$\delta(CH)$	—	1091 (2)	1099 (2)	1100 (0)	1072 (1)	1091 (0)	1084 (00)	1098 (1
$\delta(CH)$	1297 (8)	1288 (4)	1275 (4)	1278 (5)	1282 (6)	1271 (3)	1245 (4)	1229 (6
$\delta(CH)$	1415 (4)	1405 (4)	1406 (4)	1399 (5)	1392 (6)	1360 (4)	1362 (4)	1369 (7
$\omega(C:C)$	1648 (10)	1595 (5)	1607 (10)	1640 (10)	1609 (10)	1601 (5)	1593 (4)	1581 (6
$\nu(CH)$	2990 (2)	—	2989 (0)	2990 (0)	2982 (1)	—	3014 (10)	3003 (7
$\nu(CH)$	3010 (6 b)	3012 (4)	3036 (3)	3035 (4)	3031 (6)	3027 (0)	3076 (5)	3062 (7
$\nu(CH)$	3087 (1/2)	3102 (2)	3115 (3)	3110 (5)	3116 (3)	3078 (00)	3103 (5)	3092 (5

B. Acetyl- und Isopropenylderivate, $\begin{matrix}H_3C\\X\end{matrix}\!\!>C:O$ und $\begin{matrix}H_3C\\X\end{matrix}\!\!>C:CH_2$.

Die Schwierigkeit bei der Deutung der Spektren der Isopropenylderivate besteht hauptsächlich in der Unterscheidung der tiefen

Tabelle B. Der Übergang Äthylen → asymmetrisches *Di-X*-Äthylen.

D_{2h}	$H_2C:CH_2$						C_{2v}		$X_2C:CH_2$			
A_{1g}	p	*ia*	$\omega_1 = 1341$;	$\omega_2 = 1621$;	$\omega_3 = 3008$	→	A_1	p	*a*	$s\,(\sigma_y)$; $s\,(\sigma_z)$	Kette: 3;	$\delta(CH)$; $\nu(CH)$
B_{2u}	v	*a*	$\omega_4 = 1444$;		$\omega_8 = 2988$							
A_{1u}	v	*ia*	$\gamma_1 \sim$ 800?			→	A_2	*dp*	*ia*	*as* (σ_y); *as* (σ_z)	—	; $\gamma(CH)$
B_{2g}	*dp*	*ia*	—									
B_{1g}	*dp*	*ia*	$\omega_6 \sim$ 1100?		$\omega_7 = 3075$	→	B_1	*dp*	*a*	*as* (σ_y); *s* (σ_z)	Kette: 2;	$\delta(CH)$; $\nu(CH)$
B_{2u}	v	*a*	$\omega_5 \sim$ 1100?		$\omega_9 = 3107$							
B_{1u}	v	*a*	$\gamma_3 = 950$			→	B_2	*dp*	*a*	*s* (σ_y); *as* (σ_z)	Kette: 1;	$\gamma(CH)$
B_{2g}	*dp*	*ia*	$\gamma_2 = 943$									

CH-Frequenzen der Gruppen CH_3 und $C:CH_2$. Eine wesentliche Hilfe wäre hier die Kenntnis des vollständigen Spektrums von $Cl_2C:CH_2$. Leider scheint aber diese Substanz lichtempfindlich und zur Polymerisation geneigt zu sein, so daß das von J. CABANNES[1]) mitgeteilte Spektrum nur die stärkeren Linien der Substanz selbst, außerdem aber offenbar substanzfremde Linien aufweist. Sein Ergebnis ist:

146 (5, *p*); 293 (5, *p*); 372 (3, *dp*); 600 (20, *p*); 860 (?, *dp*); 990 (2, *dp*); 1200 (?, *dp*); 1393 (3, *p*); 1611 (15, *p*); 3038 (10, *p*).

Gegenüber der Erwartung fehlt zunächst eine depolarisierte $\nu(CH)$-Frequenz. Ferner sollten im Frequenzgebiet unter 1700 cm^{-1} zehn Linien auftreten, darunter vier polarisierte; CABANNES jedoch beobachtete neun Linien, darunter sechs polarisierte. Trotz dieser Unstimmigkeiten soll das Spektrum in Abb. 2 Verwendung finden, in der der spektrale Übergang Äthylen → asymmetrische *Di-X*-Äthylen → Radikal $C:CH_2$ graphisch dargestellt ist. Von den Symmetrieelementen des Äthylens bleiben bei diesem Übergang nur die Molekülebene σ_z und die zu ihr senkrechte durch die $C:C$-Bindung gelegte Ebene σ_y erhalten. Infolgedessen werden die im Äthylen (vgl. S. R. E. II, Tabelle 2, S. 43) unterscheidbaren Klassen A_{1g} und B_{3u}, A_{1u} und B_{3g}, B_{1g} und B_{2u}, B_{1u} und B_{2g} paarweise ununter-

[1]) J. CABANNES, J. Chim. physique **35** (1938) 1.

scheidbar. Daraus ergibt sich der in Tabelle B beschriebene Symmetrieübergang $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$.

Aus Tabelle B liest man ab, daß die $\nu(CH)$-Frequenzen ω_5 und ω_7 ins tiefe Frequenzgebiet abwandern und daß γ_1 und γ_3 ihren Charakter als $\gamma(CH)$-Frequenz wahren, während γ_2 in eine Kettenfrequenz übergeht, die üblicherweise im System $X_2C:C$ oder $X_2C:O$ mit ω_6 bezeichnet wird; mit ω_1, ω_2, ω_3 werden (vgl. S.R.E. II, S. 69, Abb. 8, Nr. 12) die ebenen symmetrischen, mit ω_4, ω_5 die ebenen antisymmetrischen Kettenfrequenzen dieser Systeme unterschieden. Diese Bezeichnungsweise ist im folgenden beibehalten. Mit Hilfe der Angaben

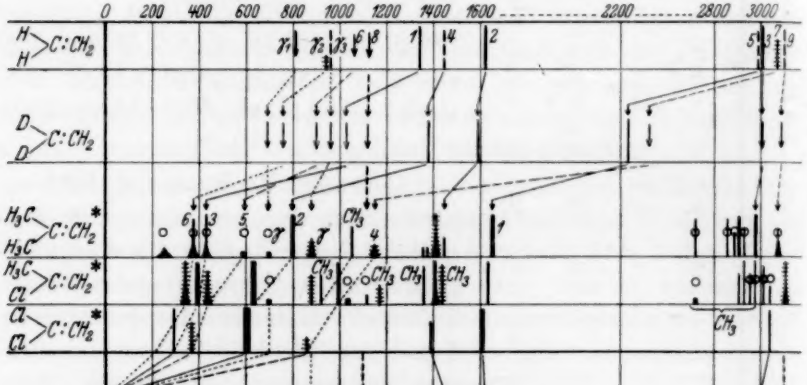

Abb. 2. Der spektrale Übergang Äthylen → asymmetrisches *Di*-*X*-Äthylen → Radikal $C:CH_2$.

von Tabelle B wäre es, wenn die beobachteten Spektren vollständig und die Polarisationsverhältnisse exakt bekannt wären, nicht schwierig, den Übergang und damit die Zuordnung der Frequenzen zu den Schwingungsformen durchzuführen. Leider läßt die experimentelle Grundlage zu wünschen übrig.

Zu Abb. 2 ist zu erwähnen: Im asymmetrischen *Di*-Deuteroäthylen sind experimentell nur drei Frequenzen (HEMPTINNE, JUNGERS und DELFOSSE, loc. cit.) gegeben, nämlich 1379, 1581 und 2221. Die restlichen sind teils errechnet (HEMPTINNE und MANNEBACK, loc. cit. und BERNHARD und MANNEBACK[1]), teils abgeschätzt. Im Spektrum

[1]) E. BERNHARD und C. MANNEBACK, Ann. Bruxelles **59** (1939) 113.

von $Cl_2C:CH_2$ wurden die Frequenzen 146 (5, p), 990 (2, p), 1200 (?, dp) als nicht verwendbar und anscheinend nicht zum Molekül gehörig weggelassen. Das Radikalspektrum wurde abgeschätzt.

Was die Zuordnung zu den Kettenschwingungen ω_1 bis ω_6 anbelangt, so ist sie für $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ gesichert; für ω_4 ist sie durch die Polarisationsmessung und die Analogie mit $X_2C:O$ (vgl. Abb. 3) mindestens sehr wahrscheinlich gemacht. Dagegen läßt sich von vornherein nicht sagen, ob $\omega_6 > \omega_5$ ist oder umgekehrt; hier sollte durch die Polarisationsverhältnisse im unsymmetrischen Molekül $\begin{matrix} H_3C \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C:CH_2$ eine Entscheidung getroffen werden können, da hier ω_5 zu einer polarisierten Linie gehören sollte; jedoch wurden auch hier für beide in Betracht kommende Linien $\varrho \sim {}^6/_7$ gemessen. Die in Abb. 2 getroffene Zuordnung stützt sich auf die plausible, aber keineswegs gesicherte Erwartung, daß die nichtebene Frequenz ω_6 die voraussichtlich tiefere und gegen Massenveränderungen unempfindlichere sein dürfte. — Aus Abb. 2 folgt, daß im asymmetrischen Dichloräthylen eine $\nu(CH)$-Frequenz um 3100, eine $\delta(CH)$-Frequenz um 1100, eine $\gamma(CH)$-Frequenz um 900 (zusammenfallend mit ω_4?) sowie die Kettenfrequenz ω_6 fehlen; alle sollten depolarisiert sein. Beim Übergang zum Radikal $C:CH_2$ müssen sechs Frequenzen (zwei polarisierte und vier depolarisierte, gehörig zu vier ebenen und zwei nichtebenen Schwingungen) gegen Null gehen. — In bezug auf die nicht zu Kettenschwingungen gehörigen Linien und ihre Zuordnung zu den CH-Frequenzen der Methyl- und Methylengruppe müssen die Aussagen von Abb. 2 und 3 vereinigt werden, um zu einem einigermaßen gesicherten Ergebnis zu kommen.

Zuerst erfolgt die Zuordnung der Frequenzen zu den Kettenschwingungen der Acetylkörper im Feld I von Abb. 3. Sie ist gegenüber der in S.R.E. II, S. 141 gegebenen etwas geändert; mittlerweile wurde durch mehrfache Beobachtung sichergestellt, daß die Linie 1220 in Aceton depolarisiert und daher mit der antisymmetrischen ebenen Kettenschwingung ω_4 zu identifizieren ist. Der weitere Übergang zum Radikal $H_3C\cdot C:O$ (bzw. zum Molekül $H_3C\cdot CO\cdot H$) läßt es als gesichert erscheinen, daß auch in den drei anderen Acetylderivaten die (gegenüber der früheren Zuordnung) höheren Frequenzen um 1100 als ω_4 anzusehen sind. Die Zuordnung von ω_5 und ω_6 ist wieder unsicher. Die außer den Kettenfrequenzen vorhandenen Linien sind somit als zur CH_3-Gruppe gehörig anzusehen. Dieses Ergebnis unter-

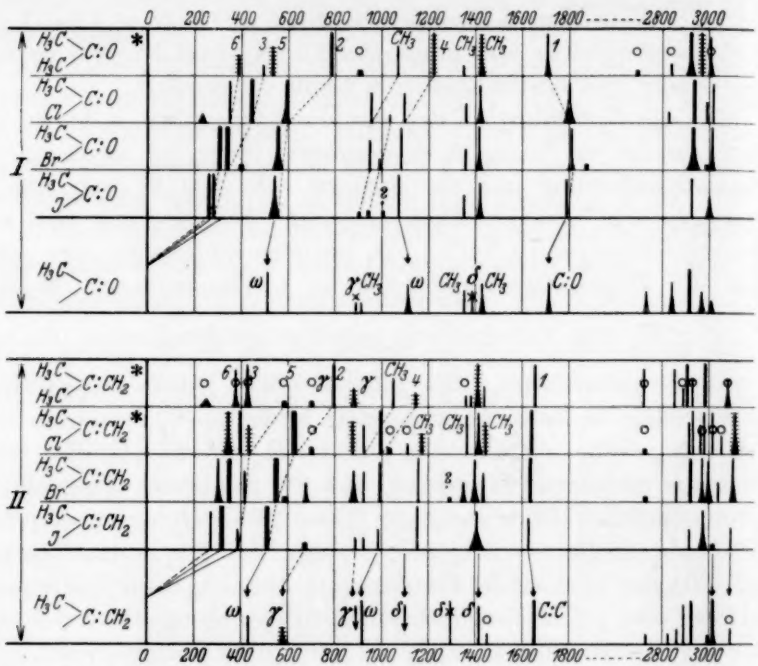

Abb. 3. Vergleich der Spektren von Acetylderivaten (Feld I) und Isopropenylderivaten (Feld II).

scheidet sich von den anderweitig gemachten Erfahrungen [vgl. z. B. Mitteilung 84[1]) und 112[2])]. Im Methylderivat, etwa in $H_3C \cdot OH$ treten folgende CH-Frequenzen der Methylgruppe auf:

$$\delta_{5,6} \sim 1200\ (dp);\ \delta_7 \sim 1360\ (p);\ \delta_{8,9} \sim 1450\ (dp);\ \nu_1 \sim 2940\ (p);$$
$$\nu_{2,3} \sim 2980\ (dp).$$

In den Acetylhalogeniden (mit nur einer CH_3-Gruppe) scheint die Methylgruppe irgendwelche Veränderungen zu erfahren, die ihre Eigensymmetrie (C_{3v}) stören und bewirken, daß $\delta_{5,6}$ und $\nu_{2,3}$ aufspalten; die Frequenzwerte sind:

$$\delta_5 \sim 960;\ \delta_6 \sim 1000;\ \delta_7 = 1360;\ \delta_{8,9} = 1420;\ \nu_1 = 2940;\ \nu_2 = 2990;$$
$$\nu_3 = 3010.$$

Beim Übergang zum Acetylradikal $H_3C \cdot C : O$, dessen Spektrum durch das des Acetaldehyds ersetzt ist, muß man sich im letzteren

[1]) J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 36. [2]) O. Ballaus und J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 272.

Spektrum drei zur CH-Gruppe gehörige Linien wegdenken: Es sind dies vermutlich die mit * bezeichneten $\gamma(CH)$- und $\delta(CH)$-Frequenzen 890 und 1390, sowie eine nicht sicher angebbare $\nu(CH)$-Frequenz.

Vergleicht man nun die Spektren von Feld I und II miteinander, so ist erstens die Analogie im Verhalten der mit 1 bis 6 bezeichneten Kettenfrequenzen hervorzuheben. Aber auch die oben für die Acetylhalogenide angeführten $\delta(CH_3)$-Frequenzen finden sich in den Spektren der Isopropenylhalogenide wieder, nur hat $\delta_6\,(dp)$ einen wesentlich höheren Wert:

$$\delta_5 \sim 920;\ \delta_6 \sim 1160;\ \delta_7 \sim 1360;\ \delta_{8,9} \sim 1440;\ \nu_1 \sim 2930;$$
$$\nu_{2,3} \sim 2980 \text{ (doppelt ?)}.$$

Die Frequenz 1160, die im Chlorderivat als depolarisiert gemessen wurde, läßt sich nur entweder als $\gamma(CH)$ der Gruppe $C:CH_2$ oder als $\delta(CH)$ der Methylgruppe deuten; da ersteres nicht in den Frequenzgang der Abb. 2 paßt, muß letztere Zuordnung die richtige sein.

Somit haben nahezu alle Linien in den Spektren des Feldes II eine Deutung erhalten, die einerseits mit dem Symmetrieübergang der Abb. 2, andererseits mit der zu erwartenden Ähnlichkeit zwischen den Spektren des Feldes I und II in Abb. 3 in Einklang zu bringen ist. Beim Übergang zum Radikal $H_3C\cdot C:CH_2$, dessen Spektrum wieder durch das des Moleküls $H_3C\cdot HC:CH_2$ ersetzt wurde, sind wieder drei Frequenzen wegzudenken: Es sind dies die ohnedies fehlende $\gamma(CH)$-Frequenz um 960 (vgl. Abb. 1), ferner die mit * bezeichnete $\delta(CH)$-Frequenz 1300, sowie eine $\nu(CH)$-Frequenz. Man erkennt ferner, daß, wie schon im Abschnitt A erwähnt wurde, im Spektrum des Propylens $\delta(CH_3)$-Frequenzen bei etwa 920 (zusammenfallend mit der Kettenfrequenz ω), bei 1160 und bei 1360 fehlen.

Schließlich sei erwähnt, daß bei Annahme der in Abb. 2 vorgeschlagenen Zuordnung, die $\gamma(CH)$-Frequenzen der $C:CH_2$-Gruppe in der Tat ungefähr einen Frequenzgang zeigen, wie er in den Modellrechnungen von Bernhard und Manneback (loc. cit.; nur die Masse von X variiert) zum Ausdruck kommt. Aus den in Abb. 2 ihrer Arbeit gegebenen Kurven interpoliert man:

Für	$X=H$	$X=D$	$X=Cl$	$X=Br$	$X=J$
γ_1	800	695	~590	~585	~580
γ_2	948	752	~500	~480	~470
γ_3	949	948	~947	~947	~947

Im Molekül, in welchem außer der Masse auch noch Federkräfte abnehmen, ist die Frequenzabnahme stärker ausgeprägt, als im Modell.

C. Die Allylderivate $H_2C:CH\cdot CH_2\cdot X$.

Schon in Mitteilung 44[1]) wurde auf die Nichtstarrheit der Kette in den Allylderivaten geschlossen, und zwar aus dem Vergleich mit den Spektren der Vinylderivate. Wir hatten gehofft, daß dieser Schluß noch wesentlich unmittelbarer und zwingender sein würde, wenn man zum Vergleich mit den Allylderivaten die Spektren der isomeren Isopropenylderivate heranzieht. Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt; der einfache Vergleich der Spektren von Abb. 4 und 3 gibt keine direkten Anhaltspunkte dafür, daß die Kette der Allylderivate infolge ihrer Unstarrheit mehr als nur eine Form realisiert. Es sind für diese — wenn X ein einheitlicher Substituent, z. B. Halogen, ist — neunatomigen Moleküle insgesamt 21 Frequenzen zu erwarten, davon 5 im Gebiet der $\nu(CH)$-Frequenzen und 16 im Frequenzgebiet unter 1700 cm^{-1}. Das ist ungefähr das, war beobachtet wird, wenn auch die Zahl 16 meist ein wenig überschritten wird; doch sind darunter auch sehr schwache Linien, die zum Teil als Obertöne erklärt werden könnten.

Erst wenn die im Bereich unter 1700 beobachtete Frequenz**verteilung** mit der Erwartung verglichen wird, erkennt man, daß man zur Deutung der Spektren mit nur einer Molekülform **nicht** auskommt:

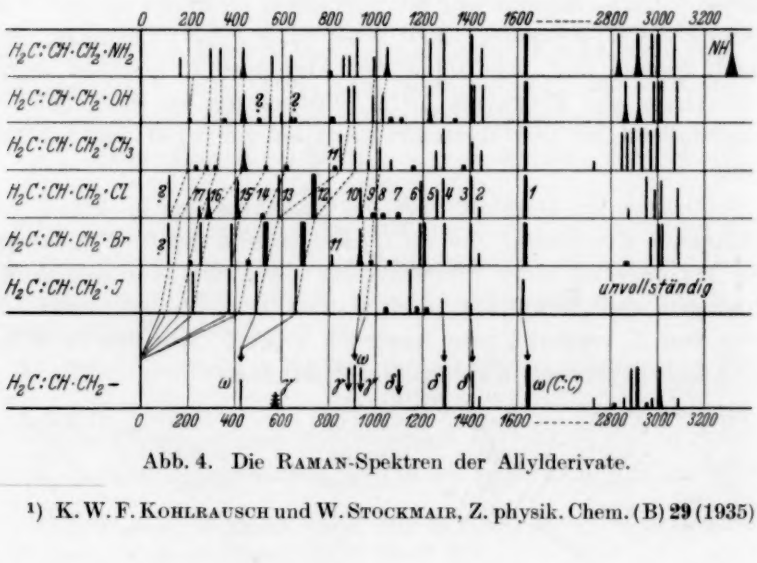

Abb. 4. Die RAMAN-Spektren der Allylderivate.

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 292.

Man wird zunächst kaum daran zweifeln, daß man in den Spektren der Abb. 4 die Eigenfrequenzen, die die Vinylgruppe im Propylen $H_2C:CH\cdot CH_3$ (vgl. Abb. 1) aufweist, fast unverändert und lagenkonstant in den Allylspektren wiederfinden muß. Es sind dies:

$\gamma\sim 600$	$\gamma\sim 900$	$\gamma\sim 1000$	$\delta\sim 1100$	$\delta\sim 1300$	$\delta\sim 1410$	$\omega(C:C)\sim 1620$
fehlt	fehlt	9 (?)	7 (?)	4	3	1

Im Spektrum des Allylchlorids (Abb. 4) wurden die beobachteten Linien von rechts nach links der Reihe nach von 1 bis 17 numeriert. Zweifellos sind, wie oben angegeben, Nr. 1, 3, 4 richtig zugeordnet; zweifellos fehlt $\gamma\sim 600$ und $\gamma\sim 900$. Nr. 7 kann mit $\delta\sim 1100$ identifiziert werden, jedoch ist die erwartete Lagenkonstanz mangelhaft. Nr. 9 könnte $\gamma\sim 1000$ entsprechen, jedoch ist für diese erfahrungsgemäß schwach aktive Linie die Intensität in den Derivaten mit $X=NH_2$, OH, CH_3 unerwartet groß. — Dadurch sind von den zu erwartenden 16 Linien, sieben Frequenzen (einschließlich der fehlenden zwei γ-Frequenzen) zugeordnet; es verbleiben noch vier Frequenzen der CH_2-Gruppe und fünf Kettenfrequenzen.

Man wird ferner kaum daran zweifeln, daß die Eigenfrequenzen der Methylengruppe CH_2 in jenem Frequenzgebiet auftreten werden, in dem sie auch in anderen vergleichbaren Fällen, z. B. in den Äthylderivaten $H_3C\cdot H_2C\cdot X$ beobachtet wurden oder zu erwarten sind. Nach WAGNER[1]) (Mitteilung 107) variiert die Lage dieser Frequenzen beim Übergang $X=J\rightarrow X=CH_3$ etwa in folgender Art (in Klammer: WAGNERs Bezeichnung):

$$\underset{11}{\delta(\omega_7)\sim 750\rightarrow 800\ (\text{s.s.s.})};\qquad \underset{\text{fehlt}}{\gamma(\omega_5)\sim 1150\rightarrow 1280\ (\text{s.s.})};$$

$$\underset{5\text{ oder }6}{\gamma(\omega_8)\sim 1190\rightarrow 1450\ (\text{st.}\rightarrow\text{s.})};\qquad \underset{2}{\delta(\omega_2)\sim 1430\rightarrow 1450\ (\text{m.})}.$$

Gesichert ist, daß 2 richtig zugeordnet ist, und daß die schwache Linie $\gamma\ (\omega_5)$ nicht mit den in Abb. 4 in diesem Frequenzbereich auftretenden starken Linien identifiziert werden darf; $\delta\ (\omega_7)$ ist wahrscheinlich mit Nr. 11 (in $X=Cl$ und $X=J$ fehlend) zu identifizieren. Bezüglich $\gamma\ (\omega_8)$ sind die Verhältnisse unklar; eine der Linien 5 oder 6 dürfte aber sicher zu dieser Schwingung der Methylengruppe gehören. Somit sind (einschließlich der fehlenden γ-Schwingung) weitere vier Linien erklärt und es verbleiben von den möglichen 16 Linien noch fünf, die zur Beschreibung der restlichen Kettenschwingungen, außer

[1]) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 69.

ω ($C:C$), benötigt werden. Die Höchste dieser Frequenzen muß, wegen des Überganges in das Spektrum des Radikals $H_2C:CH\cdot CH_2$, höher als 900 cm^{-1} liegen. Somit verbleiben vier Frequenzen im Gebiet unter 900. In diesem Frequenzgebiet treten aber statt vier Linien mindestens sechs, wahrscheinlich aber ihrer acht auf! Oder mit anderen Worten, mit den vier verfügbaren Kettenschwingungen ist man nicht imstande, die beobachteten Frequenzen Nr. 12, 13, 14, 15, 16, 17 und wahrscheinlich noch zwei weitere im tiefen Frequenzbereich zu erklären.

Wir folgern aus diesen Überlegungen den durch punktierte Linienzüge angedeuteten Frequenzgang, demzufolge die Linien Nr. 1 und 9 bis 17, sowie zwei tiefere Frequenzen zu Kettenschwingungen gehören; sechs von ihnen (statt drei, wenn nur eine Molekülform vorhanden ist) gehen beim Übergang zum Radikal $H_2C:CH\cdot CH_2$ nach Null, je zwei (statt nur einer) gehen über in die Kettenschwingungen $\omega = 420$ und 920 des Radikals und eine unaufgespaltene einfache Frequenz geht über in ω ($C:C$). D. h. aber, daß auch im Allylderivat infolge der „freien" Drehbarkeit um die $C\cdot C$-Einfachbindung, mindestens zwei Molekülformen koexistieren, die sich aber — dies ist nach den Erfahrungen an den cis- und trans-Äthylenformen zu erwarten — in bezug auf die $C:C$-Frequenz nicht unterscheiden.

Anhang.

Zahlendaten und Literaturangaben zu den im Text diskutierten Raman-Spektren.

Zu Abschnitt A, Vinylderivate $H_2C:CH\cdot X$.

Vinylchlorid: Pestemer[1]), Kohlrausch und Stockmair[2]).

Vinylbromid: Kohlrausch und Stockmair[2]), Bourguel und Piaux[3]); die Linie 1084 (00) war seinerzeit gemessen, aber nicht zugeordnet worden.

Vinyljodid. Darstellung: Äthylidenjodid (aus Äthylidenchlorid und AlJ_3) wurde mit der gleichen Menge Alkohol vermischt, in einem Destillierkolben bis zum Siedepunkt des Alkohols erhitzt und nun die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge zugetropft. Das Abdestillieren des Alkohols wurde nach beendetem Zutropfen noch so lange fortgesetzt, als eine Probe mit Wasser noch Trübung ergab. Dann wurde das Destillat mit Wasser versetzt, das sich abscheidende Vinyljodid abgetrennt, mit $NaHSO_3$-Lösung entfärbt und nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 nochmals über Hg destilliert. $Kp._{760}$ 54° bis 57° (Lit. Kp. 56°). $n_{D,18} \sim 1{\cdot}5326$.

[1]) M. Pestemer Mh. Chem. **57** (1930) 469. [2]) K. W. F. Kohlrausch und W. Stockmair, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 292. [3]) M. Bourguel und L. Piaux, Bull. Soc. chim. France [5] **2** (1935) 1958.

Bisherige Beobachtung: Keine. Zur Aufnahme gelangte, da die gewonnene Substanzmenge zur Füllung des RAMAN-Rohres nicht ganz hinreichte, eine etwa 70% ige Lösung in Alkohol. Zuerst wurden mit der lichtstarken Zeißkamera zwei Aufnahmen m. F., $t=10$ Minuten und o. F. $t=6$ Minuten und hierauf in der Normalanordnung zwei weitere Aufnahmen, beide m. F. einmal mit normalem Spalt ($t=10$ Stunden), einmal mit verengertem Spalt ($t=20$ Stunden) gemacht. Da die Substanz schwach gelbstichig war, fehlten die von *Hg q* erregten *CH*-Frequenzen. $n=25$.

$\Delta\nu=309$ (14) (k, f, $\pm e$); 435 (00) (e); 535 (12) (k, i, g, f, e); 879 (? verdeckt durch Alkohollinie); 982 (1) (k, e); 1098 ($^1/_2$) (k, e); 1229 (6) (k, e); 1369 (7) (k, e); 1581 (6) (k, e); 3003 (7) (k, e); 3062 (7) (k, e); 3092 (5) (k, e).

Zum Abschnitt B: Acetyl- und Isopropenylderivate $\begin{matrix}H_3C\\X\end{matrix}\!\!>\!C:O$ und $\begin{matrix}H_3C\\X\end{matrix}\!\!>\!C:CH_2$.

Aceton. Es wurden die Streuspektren von GANESAN und VENKATESWARAN[1]), DICKINSON und DILLON[2]), DADIEU und KOHLRAUSCH[3]), SIRKAR[4]), KOHLRAUSCH und PONGRATZ[5]) zu einem gemittelten Streuspektrum zusammengezogen und aus diesem das wahrscheinlichste RAMAN-Spektrum bestimmt. Polarisationsmessungen liegen vor von SIMONS, TRUMPY, EDSALL (Lit. in S.R.E. II, S. 220). Der Index neben der Erregerlinie gibt an, auf wieviel Platten die Linie gemessen werden konnte. $n=43$.

$\Delta\nu=390$ (2, dp) (k_1, e_6, c_3); 489 (1, p) (k_2, e_5, c_1); 528 (3, dp) (k_4, e_6, c_3); 787 (8, p) (k_5, i_5, g_3, f_4, $\pm e_6$, c_3); 903 (0) (k_1, e_4); 1068 (3, p) (k_6, e_5); 1225 (5, dp) (k_5, e_6); 1346 (1, p) (k_4, e?); 1429 (5 b, dp) (k_5, f_1, e_6); 1707 (5 b, p) (f_1, e_6); 2690 ($^1/_2$) (k_6); 2846 (0) (k_6); 2922 (12 sb, p) (q_3, o_3, k_6, i_6, e_6); 2965 (5, dp) (q_3, k_5, e_5); 3006 (4) (q_2, o_3, k_3, e_2).

Acetylchlorid. Es wurden die eigenen früheren Aufnahmen Nr. 968, o. F., 967 m. F. (KOHLRAUSCH und PONGRATZ[5])) mit sechs Neuaufnahmen auf Pl. Nr. 3055 und 3059 o. F., Pl. 3054, 3056, 3057, 3058 m. F. zu einem gemeinsamen Streuspektrum mit $n=44$ Linien zusammengezogen.

$\Delta\nu=238$ ($^1/_2$, Bd) (e_8); 350 (5) (k_3, $+e_4$, f_5, e_8, c_8); 436 (12) (k_3, i_3, $+f_5$, $+e_8$, g_1, f_8, e_8, c_8, $+b_8$); 592 (10 b) (k_3, i_3, $+f_2$, $+e_7$, e_8, c_8); 955 (3) (k_3, e_8); 1032 ($^1/_2$) (k_3, e_8); 1099 (3) (k_3, e_8); 1360 (2) (k_1, e_8); 1420 (4 b) (k_3, g_4, e_8); 1800 (4 b) (f_3, e_8); 2826 (1) (k_1, e_3); 2937 (12) (q_3, p_3, k_3, i_3, e_8); 2991 (2) (q_1, k_3); 3016 (4) (k_3, e_8).

Acetylbromid. Es wurden die eigenen (KOHLRAUSCH und PONGRATZ) Aufnahmen Pl. 999 o. F., 998 m. F. zusammengezogen mit fünf Neuaufnahmen auf Pl. 3046 und 3047 m. F., Pl. 3051 m. F., 3052 o. F., 3053 m. F. C., davon die letzten drei mit der Kreislaufapparatur. $n=52$.

---

[1]) S. GANESAN und S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics **4** (1929) 195. [2]) R. G. DICKINSON und R. DILLON, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **15** (1929) 699. [3]) A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **52** (1929) 379. [4]) S. C. SIRKAR, Indian J. Physics **7** (1932) 61. [5]) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 370.

$\Delta\nu = 303$ (10) $(+k_2, k_4, i_2, +e_8, f_8, e_8, +a_5)$; 339 (15b) $(+k_1, k_4, i_2, +g_2, +f_1, +e_8, e_8, c_8, +b_8)$; 400 ($^1/_2$) (e_4); 554 (12sb) $(k_4, i_2, +e_5, g_4, f_8, e_8, c_8, +b_5, +a_6)$; 944 (3) (k_3, f_1, e_8); 986 (1) (k_3, e_5); 1082 (6) (k_3, i_2, f_5, e_6); 1355 (2) (k_4, f_2, e_4); 1416 (5b) (k_4, e_8); 1810 (5 b) (e_8); 1875 (00) (e_2); 2931 (12b) $(q_3, p_3, k_4, i_4, e_8)$; 2987 ($^1/_2$) (k_3); 3011 (8b) (o_1, k_4, e_7).

Acetyljodid. Herstellung aus Essigsäureanhydrid, rotem Phosphor und Jod nach THIELE und HAAKH[1]). Nach dem Abdestillieren des Acetyljodids aus dem Reaktionsgemisch bei vermindertem Druck wurde das Destillat mit etwas rotem Phosphor erhitzt und mehrmals bei vermindertem Druck über rotem Phosphor und schließlich noch dreimal im Stickstoffstrom über Kupferspiralen, zuletzt in das RAMAN-Rohr destilliert. Kp.$_{64}$ 39·5° bis 40° (Lit. Kp.$_{50}$ 35·8°); $n_{D,18} \sim 1{\cdot}532$. Bisherige Beobachtungen: Keine. Wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz erfolgte die Aufnahme mit der lichtstärksten Zeiß-Kamera (kleine Dispersion). Beide Male m. F., Spalt 0·15, $t = 8$ Minuten; Spalt 0·10, $t = 20$ Minuten; mehrmaliger Substanzwechsel. $n = 20$.

$\Delta\nu = 261$ (15) $(f, \pm e, +a)$; 285 (15) $(\pm e, c, +b)$; 540 (8b) (f, e, c); 904 ($^1/_2$) (e); 943 ($^1/_2$) (e); 1002 ($^1/_2$) $(e?, = f - 1059!)$; 1067 (5) (e); 1350 (2) (e); 1418 (3b) (e); 1793 (4) (e); 2924 (4) (e); 3001 (2b) (e).

Asymmetrisches Dimethyläthylen. Darstellung: Tertiäres Butyljodid wurde zur berechneten Menge alkoholischer Kalilauge, welche unter Rückfluß zum Sieden erhitzt wurde, zugetropft. Das beim Kühler entweichende Gas wurde in einer mit Kohlensäure-Aceton gekühlten Vorlage kondensiert und dann dreimal über $CaCl_2$ destilliert. Kp.$_{760}$ $-7°$ bis $-6°$ (Lit. Kp. $-6°$ bzw. $-4°$). Die Substanz wurde mit Stickstoff in das RAMAN-Rohr eingeschmolzen. Bisherige Beobachtung: KIRRMANN[2]). Aufnahme Pl. Nr. 3041, m. F., $t = 14$; Pl. 3048, m. F. C., $t = 9$; Pl. 3049, o. F., $t = 9$; $n = 52$.

Ferner wurden zwei Messungen des Polarisationszustandes vorgenommen.

$\Delta\nu = 249$ (1, Bd) (e); 378 (4b) (e, c); 431 (5b) $(i, e, c, +a)$; 590 ($^1/_2$) (e, c); 700 (0) (k, e); 802 (10, p) (k, i, f, e, c); 879 (2b, dp) (k, e); 1053 (3, p) (k, e); 1151 ($^1/_2$, dp) (e); 1361 (1) (k, e); 1382 (1, p) (k, e); 1412 (8b, dp) (k, e); 1453 (2, p) (k, e); 1656 (8, p) (g, f, e); 2718 (4) (k, e); 2857 (4) (k, e); 2889 (3) (k, e); 2909 (10b, p) (q, p, k, e); 2928 (3) (k, e); 2985 (10, p) (q, p, k, e); 3081 (3sb) (q, p, o, k, e).

KIRRMANN gibt nur an: 380 (s.), 431 (m.), 805 (mst.), 1058 (s.), 1414 (st.), 1655 (st.).

β-Chlorpropylen. Herstellung aus 2, 2-Dichlorpropan und alkoholischer Kalilauge durch Erhitzen unter Rückfluß. Dreimalige Destillation über Chlorcalcium. Kp.$_{760}$ 22·5° bis 23·5° (Lit. Kp. 22·7°). Bisherige Beobachtungen: PESTEMER (loc. cit.), WEST und FARNSWORTH[3]). Aufnahmen auf Pl. 2998, m. F., $t = 10$, Pl. 2999, o. F., $t = 6$; $n = 59$. Ferner zwei Polarisationsaufnahmen.

$\Delta\nu = 345$ (5b, dp) $(k, \pm e, c)$; 397 (8, p) $(k, i, \pm e, c)$; 436 (3, dp) (k, e, c); 630 (10, p) $(k, i, g, f, \pm e, c)$; 698 ($^1/_2$) (e); 876 (3b, dp) (k, e); 925 (4, p) (k, e); 998 (6, p) (k, e); 1034 ($^1/_2$) (k, e); 1107 (1) (e); 1175 (2, dp) (k, e); 1365 (4, p) (k, f, e); 1413

[1]) THIELE und HAAKH, Liebigs Ann. Chem. **369** (1909) 145. [2]) A. KIRRMANN, Bull. Soc. chim. France [5] **6** (1939) 841. [3]) W. WEST und M. FARNSWORTH, Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 145.

(6 b, *p*) (*k*, *i*, *e*); **1443** (4, *dp*) (*k*, *e*); **1640** (10, *p*) (*k*, *g*, *f*, *e*); **2726** ($^1/_2$) (*k*); **2917** (3) (*k*); **2926** (8, *p*) (*k*, *e*); **2962** (3) (*k*, *i*, *e*); **2980** (5) (*k*, *e*); **3016** (5) (*k*, *e*); **3049** (2) (*k*, *e*); **3114** (6 b, *dp*) (*k*, *i*, *e*).

Die Übereinstimmung mit PESTEMERS Angaben ist im allgemeinen recht gut.

β-Brompropylen. Herstellung aus 2, 2-Dibrompropan und der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge durch zweistündiges Erhitzen unter Rückfluß. Das Reaktionsprodukt wurde mit H_2O versetzt, das *β*-Brompropylen mehrmals mit H_2O gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und dreimal bei gewöhnlichem Druck destilliert. Kp.$_{760}$ 50·0° bis 52·0° (Lit. Kp.$_{760}$ 48·4°). $n_{D,16}=1{\cdot}4461$ (Lit. $n_{D,16}=1{\cdot}4467$). Bisherige Beobachtung: KIRRMANN (loc. cit.). Aufnahmen auf Pl. 3001, m. F., $t=10$; Pl. 3003, m. F. C., $t=7$; Pl. 3004, o. F., $t=7$. Wegen Verfärbung mehrfacher Substanzwechsel. $n=76$.

$\Delta\nu=303$ (6 b) (*k*, *i*, *f*, $\pm e$, *c*); **352** (10 b) (*k*, $\pm e$, *c*, $+a$); **413** (3) (*k*, $\pm e$); **547** (12) (*k*, *i*, *g*, *f*, $\pm e$, *c*, $+b$, $+a$); **589** ($^1/_2$ b) (*k*, *e*); **679** (2 b) (*k*, *e*); **884** (3 b) (*k*, *f*, *e*); **926** (3) (*k*, *i*, *e*); **994** (4) (*k*, *e*); **1160** (5) (*k*, *f*, *e*); **1287** (0?) (*k*, *e*); **1353** (2 b) (*k*, *e*); **1400** (8 b) (*k*, *i*, *e*); **1436** (3 b) (*k*, *e*); **1637** (8) (*k*, *f*, *e*); **1699** (0) (*e*); **2728** ($^1/_2$) (*k*); **2862** (2) (*k*, *e*); **2919** (10) (*q*, *p*, *o*, *k*, *e*); **2973** (7 b) (*q*, *p*, *k*, *e*); **2997** (7 b) (*q*, *e*); **3039** (2) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); **3103** (7 b) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

Die Linie 1699 könnte vielleicht auf eine spurenweise Verunreinigung durch Aceton zurückzuführen sein; die noch stärkere Acetonlinie 787 fehlt jedoch. Abgesehen von den Linien 589, 679, 884, 1160, 1287 (?), 1353, 1699, 2728, 2862, die in KIRRMANNS Spektrum fehlen, herrscht gute Übereinstimmung mit seinen Angaben.

β-Jodpropylen. Herstellung: 2, 2-Dijodpropan wurde mit der berechneten Menge absoluter alkoholischer Kalilauge etwa 9 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde das Jodpropylen durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser ausgefällt, nach dem Abtrennen von der wässerigen Lösung mit *Na*-Bisulfitlösung entfärbt und mit K_2CO_3 getrocknet. Hierauf zweimalige Destillation über *Cu*-Spiralen. Kp.$_{760}$ 79° bis 84° (Lit. Kp. 82°). $n_{D,15°}=1{\cdot}5211$. Die Substanz ist gelblich gefärbt. Bisherige Beobachtung: Keine. Wegen Lichtempfindlichkeit drei Aufnahmen m. F. und m. F. C. mit der lichtstärksten Zeiß-Kamera (kleine Dispersion); $t=4$, 12 und 7 Minuten; $n=29$.

$\Delta\nu=269$ (4) ($\pm e$, *c*); **320** (12) (*k*, $\pm e$, *c*); **391** (2) (*e*, *c*); **508** (11) (*k*, *f*, $\pm e$, *c*); **675** (0) (*e*); **888** (1) (*e*); **922** (1) (*e*); **991** (2) (*e*); **1156** (5) (*k*, *e*); **1408** (4 ssb) (*k*, *e*); **1626** (3) (*e*); **2918** (2) (*k*, *e*); **2976** (4 sb) (*k*, *e*); **3017** ($^1/_2$) (*k*); **3095** (2) (*k*, *e*).

Zu Abschnitt C: Allylderivate $H_2C:CH\cdot CH_2\cdot X$.

Allylamin vgl. KOHLRAUSCH und STOCKMAIR (loc. cit.).

Butylen. KOHLRAUSCH und STOCKMAIR (loc. cit.) und BOURGUEL und PIAUX (loc. cit.).

Allylalkohol. Die Streuspektren von GANESAN und VENKATESWARAN (loc. cit.) und die eigenen Messungen auf den Platten 170, 1515, 1516, 1535, 1536 wurden zu einem gemittelten Streuspektrum zusammengezogen und aus $n=68$ Streulinien folgendes RAMAN-Spektrum abgeleitet.

$\Delta\nu=206$ (1) (e_2); **288** (1) ($+e_2$, e_5); **357** (0) (e_4, c_2); **438** (3 b) (i_2, f_1, e_6, c_5); **504** (0?) (e_3); **552** (2) (k_2, e_6, c_2); **598** (1) (k_2, e_5, c_4); **641** ($^1/_2$) (e_4); **655** ($^1/_2$?) (e_2);

821 (1/2) (k_1, e_1); 883 (4) (k_3, e_5); 908 (4) (k_4, e_6); 992 (3) (k_4, e_6); 1028 (3) (k_4, e_6); 1066 (0) (e_2); 1109 (1/2) (k_3, e_2); 1232 (4 b) (k_4, e_2); 1286 (8) (k_4, i_4, e_6); 1342 (00) (k_3, e_3); 1407 (4) (k_4, e_4); 1419 (4) (k_4, e_4); 1455 (4) (k_4, e_5); 1644 (10) (m_2, k_3, g_3, f_6, e_6); 2865 (5 sb) (p_1, k_4, e_5); 2920 (5 sb) (q_2, p_2, k_4, e_5); 2986 (5) (q_3, k_3, e_3); 3012 (10) (q_4, k_4, i_3, e_6); 3086 (5) (q_3, p_4, o_4, k_4, i_3, e_2).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von Bourguel und Piaux (loc. cit)., nur fehlen dort sieben schwächere Linien.

Allylchlorid. Zu einem gemittelten Streuspektrum wurden zusammengezogen die Angaben von Söderquist[1]), Bhagavantam und Venkateswaran[2]), Pestemer (loc. cit.), die eigenen älteren Aufnahmen auf Pl. 157, 1473 m. F. und 1475 o. F. und zwei neue Aufnahmen Pl. Nr. 3023 m. F. und 3024, o. F.; $n = 66$.

$\Delta\nu = 123$ (6) (e_3?); 243 (1) (e_8, c_2); 289 (3 b) (i_1, $+e_7$, e_8); 410 (4 b) ($+e_2$, f_2, e_8, c_7); 517 (0) (e_3, c_6); 590 (6) (k_6, i_1, $+e_2$, e_8, c_7); 735 (10) (k_6, i_1, g_3, f_5, e_8, c_6); 934 (3 b) (k_6, e_8); 988 (1/2) (e_4); 1034 (1/2) (k_3, e_3); 1100 (1/2) (k_4, e_2); 1198 (4) (k_6, f_2, e_2); 1258 (3) (k_6, e_2); 1293 (4) (k_6, e_8); 1412 (5) (k_6, i_2, f_2, e_8); 1444 (1) (k_5, e_7); 1641 (8) (k_4, g_1, f_6, e_8); 2877 (1) (p_1, k_1, e_2); 2957 (6) (q_6, k_6, i_2, e_8); 2989 (3) (q_6, k_4, e_5); 3021 (4) (q_6, k_6, i_5, e_2); 3090 (3) (q_6, p_6, o_5, k_6, i_3, e_4).

Allylbromid. Zur Mittelung wurden herangezogen die Angaben von Bhagavantam und Venkateswaran (loc. cit.), Harkins und Bowers[3]) und die eigenen Aufnahmen auf Pl. 160, 1469, 1472. Aus den $n = 73$ so erhaltenen Streulinien ergibt sich als Raman-Spektrum:

$\Delta\nu = 120$ (5) (e_3?); 210 (0) (e_2); 253 (7) (k_2, $\pm g_1$, $\pm f_1$, $+e_3$, e_5, c_3, $+a_2$); 390 (8) (i_1, $+e_2$, $+f_1$, g_1, f_2, e_5, c_3, $+b_1$); 462 (0) (e_2); 531 (10) (k_4, i_1, $+e_2$, e_5, c_3, $+b_2$); 689 (12) (k_4, i_2, $+e_2$, g_2, f_2, e_5, c_4); 815 (1) (k_1, e_3); 936 (4 b) (k_3, i_1, f_2, e_5); 984 (00) (k_1, e_2); 1060 (0) (e_3); 1190 (7) (k_4, i_3, e_5); 1211 (7) (k_4, e_5); 1294 (6) (k_5, i_1, e_5); 1406 (6) (k_4, i_1, e_5); 1440 (1) (k_1, e_2); 1635 (10) (k_3, g_1, f_2, e_5); 2871 (1/2) (k_1, e_2); 2967 (3) (q_2, k_4, i_1, e_3); 3005 (7) (q_1, k_3, e_2); 3018 (7) (q_1); 3087 (4) (q_1, p_1, o_1, k_4, i_1, e_1).

Bezüglich der Hauptfrequenzen gute Übereinstimmung mit den Angaben von Bourguel und Piaux (loc. cit.), nur daß dort die starke Linie 689 (12) fehlt; offenbar ein Druckversehen.

Allyljodid. Vgl. Bacher und Wagner[4]).

[1]) J. Söderquist, Z. Physik **59** (1930) 446. [2]) S. Bhagavantam und S. Venkateswaran, Proc. Roy. Soc. London **127** (1930) 360. [3]) M. B. Harkins und H. E. Bowers, Physic. Rev. **38** (1931) 1845. [4]) W. Bacher und J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 191.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 116: Die neue Kristallpulverapparatur.

Von

A. W. Reitz.

(210. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 4. 40.)

Es wird die mit homogener Aufstrahlung arbeitende Kristallpulverapparatur, über deren Prinzip seinerzeit kurz berichtet wurde, in ihrer jetzigen Ausführung eingehend beschrieben. Als Anwendungsbeispiele werden die Spektren von *p*-Oxybenzaldehyd, Pyramidon, Antipyrin, Hexachlor- und Hexamethylbenzol mitgeteilt und diskutiert.

A. Beschreibung der Apparatur.

Die Aufgabe, die RAMAN-Spektren einer Reihe von Substanzen zu ermitteln, die — wenn überhaupt — so mit Erfolg nur im festen Zustand aufgenommen werden können, sowie die Erfahrung, daß wohl alle bekannten Methoden zur Untersuchung fester Körper mit erheblichen Mängeln behaftet sind, gab Anlaß, einen grundsätzlich neuen Weg bei der Ausarbeitung einer geeigneten Apparatur zu beschreiten. Das angewandte Prinzip wurde schon einmal kurz veröffentlicht[1]). Die Absicht war dabei, das gestreute Primärlicht, dessen relativ hohe Intensität die Quelle der wesentlichsten Schwierigkeit beim Arbeiten mit festen Versuchssubstanzen darstellt, mit Hilfe einer spektralen Zerlegung an Stelle der stets mangelhaften (Farb-)Filter unschädlich zu machen. Ferner sollte nun auch das Licht der Erregerlinie nach dem Prinzip des Monochromators aus dem Quecksilberspektrum herausgeblendet werden. Demnach besteht die ganze Apparatur aus drei Teilen: 1. Aus der Vorzerlegung, die das Primärlicht monochromatisiert; 2. aus der Nachzerlegung, die den Eintritt des gestreuten Erregerlichtes in den Spektrographen verhindert und 3. aus dem Spektrographen als Hauptzerlegung, in dem endlich die photographische Platte dem Streuspektrum exponiert wird. Die Justierung aller drei Teile in sich und gegeneinander ist ziemlich mühsam und

[1]) H. CONRAD-BILLROTH, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. W. REITZ, Z. Elektrochem. **43** (1937) 292.

muß mit großer Sorgfalt durchgeführt werden (siehe unten). Deshalb und um bei lichtempfindlicheren oder zur Fluorescenz neigenden Substanzen keine Schwierigkeiten zu haben, wird im sichtbaren Spektralbereich gearbeitet.

1. Die Hauptzerlegung. Als Aufnahmegerät wird der große Spektrograph der Firma Zeiss mit FÖRSTERLINGschem Dreiprismensatz verwendet; und zwar üblicher Weise mit der mittleren Kamera (1:4·5, $f=27$ cm), in der eine etwas größere Lineardispersion zustandekommt, wie in unserer „Normalapparatur" (Lehrspektrograph von Zeiss), in der die flüssigen Substanzen untersucht werden. Wenn besondere Lichtstärke gewünscht wird — wie es z. B. auch während des Ausbaues der Apparatur der Fall war — wird die kleine Kamera (1:2, $f=11$ cm) benützt. Der Kollimator besitzt bekanntlich bei einer Brennweite von $f=30$ cm ein Öffnungsverhältnis von 1:5. Da trotz erheblicher Lichtstärke bei vielen Festkörpern (z. B. Stickstoffverbindungen) mit außerordentlich langen Belichtungszeiten gerechnet werden muß, sind im Innern des Spektrographen mit großer Sorgfalt geeignete Blenden anzubringen, um störende Reflexe zu vermeiden; denn das an der Substanzoberfläche reflektierte Primärlicht löst in der Optik der Nachzerlegung immer noch soviel diffuses Streulicht gleicher Frequenz aus, daß das auf diese Art in den Spektrographen gelangende Erregerlicht bei längeren Expositionszeiten infolge solcher Reflexe störende Überstrahlungen auf der photographischen Platte hervorrufen würde.

2. Die Nachzerlegung. An Hand der Abb. 1 sei in einer gegenüber unserer ersten Mitteilung (loc. cit.) etwas abweichenden Weise die Funktion der Nachzerlegung erläutert. Es handelt sich dabei um ein einfaches Prismenspektroskop, das zwischen streuender Substanz und Hauptzerlegung angeordnet wird: Seine Optik L_8, P_3, L_9 (Abb. 1) entwirft monochromatische Bilder der leuchtenden Substanzoberfläche in der Ebene des Eintrittsspaltes der Hauptzerlegung. Aus jedem dieser Bilder, die entsprechend der Dispersion gegeneinander verschoben sind, wird durch den Spalt ein schmaler Streifen ausgeblendet, der nun seinerseits im Spektrographen zur Abbildung und Aufnahme gelangt. Von der durch das Prisma P_3 und durch die Brennweiten der beiden Linsen L_8 und L_9 gegebenen Lineardispersion der Nachzerlegung sowie von der Breite der Substanzoberfläche hängt nun Lage und Breite jenes Spektralbereiches ab, dessen Licht Eingang in den Spektrographen findet. Für die beiden „Grenzfarben" ist der

Strahlengang in der Abb. 1 eingezeichnet (g = grün, b = blau). Licht verschiedener Wellenlänge, das in den Spektrographen gelangen kann, stammt also von verschiedenen Stellen der Substanzoberfläche; für die beiden Grenzfarben g und b sind es die Bilder bei $2g$ bzw. $1b$, die gerade auf den Spalt fallen: ihnen sind auf der Substanzoberfläche die Stellen 1 für blau und 2 für grün zugeordnet. Für die anderen Farben innerhalb des Spektralbereiches sind es entsprechende Stellen zwischen 1 und 2. Durch seitliches Verschieben der strahlenden Fläche (der Substanz) hat man es also in der Hand, den im Spektrographen abzubildenden Spektralbereich zu verändern.

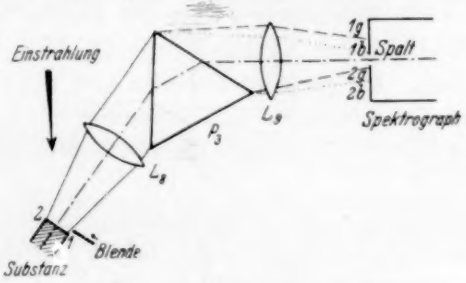

Abb. 1. Die Nachzerlegung, schematisch.

Somit ergibt sich folgendes:

a) Sollen von *Hge* ($\lambda = 4358$ Å) erregte RAMAN-Spektren untersucht werden, wird man als Grenzfarben die Linien *Hge* und *Hgc* ($\lambda = 5461$ Å) bzw. *Hga,b* ($\lambda = 5780$ Å) wählen; mit ihrem Lichte läßt sich auch bequem justieren (verkehrter Strahlengang!)[1]).

b) Das störende Licht der Erregerlinie *Hge*, daß also nur vom Rande der Substanzoberfläche bei 1 (blaue Grenzfarbe!) in den Spektrographen gelangen kann, wird nun nach vollendeter Justierung am Eintritt in den Spalt in der Weise verhindert, daß man — statt die Substanz zu bewegen — die in der Abb. 1 angedeutete Blende in der Pfeilrichtung solange in den Strahlengang schiebt, bis das blaue Bild $1b$ der nun beweglichen Kante 1 über den Spalt hinweggewandert ist (in Abb. 1 nach abwärts).

Man wird natürlich bestrebt sein, trotz Abblendung der Erregerlinie auch die niederen RAMAN-Frequenzen beobachten zu können. Wieweit dies möglich ist, hängt von der Qualität der Abbildung in

[1]) Vgl. etwa A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 383.

1*b* ab. Abgesehen von der Verwendung guter Optik hat man sehr sorgfältig zu justieren: man stellt ein Mikroskop mäßiger Vergrößerung auf das Bild des Kollimatorspaltes in der Plattenebene im Lichte der Linie *Hge* ein, bildet die Blendenkante 1 zwischen die Spaltbacken ab und justiert auf gleiche Schärfe der Blenden mit der Spaltkante; dazu versieht man den Träger von L_9 zweckmäßig mit einer Feineinstellung. Ebenso muß natürlich die Blende mit mikrometrischer Verschiebung versehen sein; die Einstellung ändert sich mit der Breite des Kollimatorspaltes.

Es genügt übrigens, nur die Blende scharf abzubilden: die Substanzoberfläche kann sich knapp hinter der Blende befinden.

d) Die Lichtstärke der Nachzerlegung ist durch die des Kollimators vorgegeben. Als geeignet erwiesen sich die Objektive eines Zeiss-Feldstechers; sie erzeugten in Verbindung mit einem 60°-Flintglasprisma (3 cm Kantenlänge) auch die gewünschte Lineardispersion (siehe oben).

e) Die Einstrahlung muß auf der Substanzoberfläche eine überall konstante Flächenhelle bewirken; andernfalls würde der wahre Intensitätsverlauf im Streuspektrum gefälscht werden, da ja die einzelnen Streulinien nicht an einer und derselben Stelle, sondern jeweils an einer anderen Stelle der Substanzoberfläche beobachtet werden.

3. Die Vorzerlegung. Dieser Teil der Apparatur soll auf der Oberfläche der Versuchssubstanz einen Lichtfleck passender Größe von a) möglichst vollkommener, spektraler Reinheit und von b) möglichst hoher und c) über den ganzen Querschnitt konstanter Intensität erzeugen.

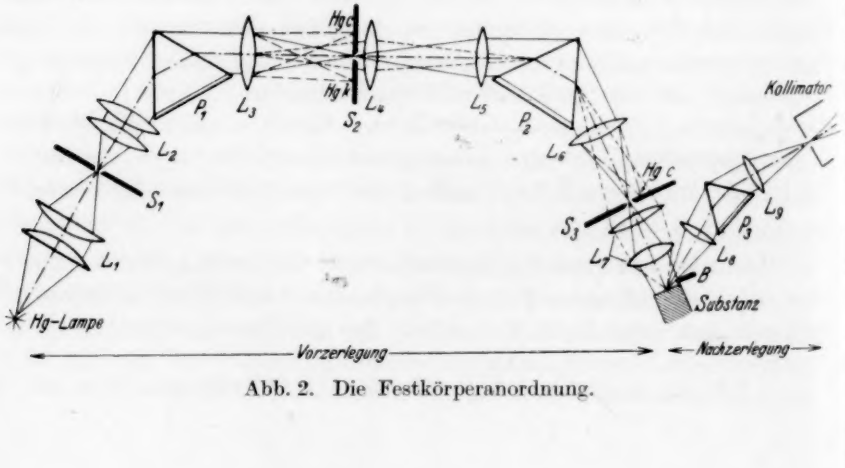

Abb. 2. Die Festkörperanordnung.

Zu a). Wesentliche Schwierigkeiten ergeben sich aus drei Gründen: Einmal schließt im Spektrum der Quarz-Quecksilberdampflampe an das blaue Triplet ein längerwelliges, ziemlich kräftiges Kontinum an, das deshalb die Beobachtung der Frequenzen mit kleinem $\Delta\nu$ besonders stört, weil — zweitens — zur Aufrechterhaltung der notwendigen hohen Lichtstärke der Eintrittsspalt S_1 (Abb. 2) der Vorzerlegung sehr breit gemacht werden muß (etwa 2 mm). So ergibt sich die Forderung nach hoher Dispersion, die einerseits durch die ziemlich große Brennweite von L_3 und andererseits durch die Wahl einer stark dispergierenden Prismensubstanz erreicht wird. Der Brennweite wird durch den Betrag der praktisch noch zulässigen Öffnungsverhältnisse eine Grenze gesetzt (etwa 30 cm). Als Prismenfüllung dient Zimtsäureäthylester ($C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot OC_2H_5$) mit einer mittleren Dispersion $n_F - n_C = 0{\cdot}02827$ (bei 18°)[1]), deren starke Temperaturabhängigkeit jedoch Temperierung des Versuchsraumes auf etwa $\pm 0{\cdot}5°$ notwendig macht. Drittens genügt infolge der starken diffusen Streuung in der Optik, besonders im Prisma P_1 die einfache Zerlegung nicht; es mußte noch eine zweite (L_5 bis S_3, Abb. 2) vor der Streusubstanz eingebaut werden.

Zu c). Gleichmäßige Intensitätsverteilung auf der Substanzoberfläche ist sichergestellt, wenn dorthin ein Querschnitt des Strahlenganges scharf abgebildet wird, für den selbst das Erfülltsein dieser Bedingung noch angenommen werden darf. Als einen solchen Querschnitt darf man sicher die Öffnung der Linse L_3 ansehen; er wird im wesentlichen durch L_4 nach P_2 und von dort im wesentlichen durch das System L_7 verkleinert auf die Substanzoberfläche abgebildet. Es ist klar, daß die gleichzeitige exakte Verwirklichung der beiden ineinander geschachtelten Abbildungsfolgen $S_1 - S_2 - S_3$ und $L_3 - P_2$-Substanzoberfläche sehr sorgfältiges Justieren erfordert.

Zu b). Hohe Lichtstärke wird dadurch erreicht, daß man einmal — wie schon erwähnt — mit ziemlich breiten Spalten S_1, S_2, S_3, ferner mit großen Öffnungsverhältnissen arbeitet und endlich bei der Abbildung von L_3 auf die Substanzoberfläche eine starke Verkleinerung anwendet. Als Lichtquelle dient eine dauernd belüftete *Hg*-Lampe (Ulbrich, Jena) in Vertikallage, die bei 80 Volt mit einer Belastung von 6 A brennt und so dimensioniert ist, daß ihr Lichtbogen bei Abbildung auf S_1 (etwa 1:1) voll ausgenützt wird. Das durch S_1

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen **2** (1923) 981.

hindurchtretende Lichtbündel füllt das System L_2 (Öffnungsverhältnis etwa 1:2) voll aus. Alle übrigen Linsen-, Prismen- und Spaltöffnungen sind so bemessen, daß praktisch nirgends Licht durch Vignettierung verloren geht. Die Abbildung von L_3 auf die Substanzoberfläche erfolgt im Maßstabe von etwa 8:1.

Eine Beleuchtung der Blende B würde eine störende Überexposition der Erregerlinie im Streuspektrum zur Folge haben; eine verschiebbare Blende, die man knapp hinter P_2 von rechts — im Sinne der Strahlenrichtung — passend in den Strahlengang bringt, behebt allfällige diesbezügliche Mängel der Justierung (Zentrierung des Lichtfleckens auf der Substanz). Ferner zeigt sich, daß die untere Frequenzgrenze noch beobachtbarer RAMAN-Streulinien nicht so sehr

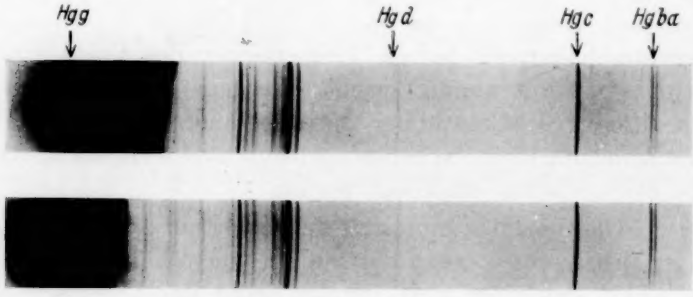

Abb. 3. p-Oxybenzaldehyd, aufgenommen mit weitem (oben) und engem (unten) Vorzerlegungsspalt S_2.

von der Qualität der Nachzerlegung, die leicht ausreicht, bestimmt wird; maßgebend ist vielmehr, bis zu welchem Grade das vorerwähnte Lampenkontinuum rotwärts von *Hge* abgeblendet werden kann. Jeder Gewinn in dieser Richtung geht auf Kosten der Lichtstärke. Abb. 3 zeigt zwei Aufnahmen an p-Oxybenzaldehyd, das eine Mal bei normaler, das zweite Mal bei sehr guter Ausblendung des Kontinuums. Man sieht deutlich, daß hierbei noch die Frequenzen mit $\Delta\nu = 451$, 416, 264 cm^{-1} beobachtbar werden; die Kontinuumgrenze rückt von 550 nach 170 cm^{-1}. Die zugehörigen Belichtungszeiten sind 3 und 12 Stunden. Im Durchschnitt betragen die Expositionszeiten 30 bis 40, in manchen Fällen aber auch bis 100 Stunden.

Die erwähnte Ausblendung wird mit Hilfe der „rotseitigen" Backe des Spaltes S_2 bewirkt. Hinsichtlich der Achromasie der Optik der Vorzerlegung ist grundsätzlich keine hohe Anforderung zu stellen,

da volle Abbildungsschärfe nur für die unmittelbare Umgebung der Linie *Hge* notwendig ist; trotzdem arbeitet die Apparatur erst zufriedenstellend, seit die ursprünglich für die Systeme L_2 bis L_4 verwendeten Menisken durch Achromate (Zeiss, Jena) ersetzt wurden. Hierbei war wohl der bessere sonstige Korrektionszustand dieser Linsen maßgebend. Entscheidend ist ferner die Wahl der zweiten Komponente des Systems L_7: Wir verwenden den Kondensor I c der optischen Schuldemonstrationseinrichtung von Zeiss.

Die Versuchssubstanz ist in einem zylindrischen Glasrohr von etwa 10 mm lichter Weite, das mit der vorderen plan-verschmolzenen Stirnfläche exponiert wird, untergebracht. Die geringste notwendige Kristallpulvermenge beträgt weniger als 1 cm^3.

Die ganze Anordnung ist zwecks Aufrechterhaltung der präzisen Justierung auf einer einzigen starren Eisenkonstruktion aufgeschraubt.

Schließlich sei noch etwas über die Füllung der Prismen P_1 und P_2 (Kantenlänge 9 cm) gesagt. Zimtsäureäthylester neigt zur Polymerisation, die durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht, wie auch durch Wärme beschleunigt wird. Das schwach rot gefärbte Polymerisat absorbiert das blaue Licht kräftigst. Zum Schutz gegen die U.V.-Einstrahlung wird eine 2 mm dicke Glasplatte der Schmelze GG 13 von Schott und Gen., Jena, vor P_1 eingebaut. Trotzdem ist die Prismenfüllung von Zeit zu Zeit zu filtrieren (nicht destillieren!) unter gleichzeitigem Ausspülen der Hohlprismen mit Chloroform.

B. Einige Anwendungsbeispiele.

1. *p*-Oxybenzaldehyd ist ein Beispiel dafür, daß man — abgesehen von der Schwierigkeit, die ganz tiefen Frequenzen zu erfassen — mit dieser Kristallpulvermethode ein Spektrum ebenso vollständig ermitteln kann, wie mit der Normalapparatur, in der das Streuspektrum an der geschmolzenen Substanz gewonnen wurde. Im folgenden sind einander gegenübergestellt die Beobachtungen von I. Bonino und Manzoni[1]) an einer Methanollösung, von II. Kahovec und Kohlrausch[2]) an der Schmelze und III. das aus den Spektren der Abb. 3 abgeleitete Ergebnis.

[1]) G. B. Bonino und R. Manzoni-Ansidei, La Ricerca Sci. VIII/2 (1937) Nr. 5/6. [2]) L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 119.

I	—	—	—	—	—	—	642 (1)	—
II	209 (0)	332 ($\frac{1}{2}$)	405 (1 b)	441 (0)	505 (00)	598 (2)	637 (3)	710 (0)
III	264 (1 b)		416 (3)	451 (2)	—	604 (3)	644 (3)	716 (00)
I	—	832 (1)	857 (2)	—	1026 (2)	1156 (4)	1214 (1)	—
II	807 (00)	830 (1)	857 (4)	940 (00)	1010 (00)	1153 (9)	1208 (4 b)	1279 (3)
III	795 (00)	837 ($\frac{1}{2}$)	862 (4)	946 (00)	1011 (00)	1163 (10)	1216 (6)	1283 (6)
I	—	—	1462 (0)	1586 (4)	1601 (6)	1678 (5)		
II	1338 (0)	1390 (2)	1440 (3)	1573 (8)	1596 (12 b)	1668 (7 b)		
III	1314 ($\frac{1}{2}$)	1391 (1?)	1451 (6)	1584 (13)		1663 (8)		

Die Frequenz e-1390 fällt zusammen mit f-1448; nach dem Intensitätsverhältnis in II zu schließen, wäre jedoch die Erklärung als f-Linie nicht zutreffend. Eigenartig ist es, daß im Festkörperspektrum die Frequenz 1584, die von g, f, e erregt auftritt, nach ihrem Aussehen zu schließen keine Doppellinie ist. Sie ist zwar wegen ihrer hohen Intensität etwas verbreitert, zeigt aber keinerlei Struktur; dabei ist die Dispersion in der Apparatur III merklich größer als in II (Abstand *Hge* bis *Hgd* in II 12, in III 16 mm)*).

2. Antipyrin und Pyramidon. Beide Substanzen wurden schon vor längerer Zeit von Bonino und Manzoni[1]) in Lösung gemessen; im kristallisierten Zustand wurden mit der Methode der komplementären Filter von Canals und Peyrot[2]) beide Substanzen von Taboury[3]) Antipyrin bearbeitet. Hier sollte die Frage beantwortet werden, ob es möglich ist, auf spektralem Wege diese beiden so ähnlich gebauten Moleküle auch dann zu unterscheiden, wenn die gebrauchsfertige, durch irgendein Bindemittel in Tablettenform gebrachte käufliche Apothekerware zur Untersuchung herangezogen wird. Zur Entscheidung dieser Frage wurde einerseits an solchen Tabletten beobachtet, die ohne jede sonstige Vorbehandlung nur zu Pulver zerrieben wurden, andererseits an reinster käuflicher Substanz.

*) Anmerkung bei der Korrektur: Mittlerweile wurden auch Aufnahmen am Aldehyd mit der Filtermethode (*Hgh*-Erregung) durchgeführt, um die *CH*- bzw. *OH*-Frequenzen zu ermitteln. Es ergaben sich die Frequenzen 2023 ($\frac{1}{2}$), 2752 (00), 2870 (0), 2960 (0), 3045 $\pm$ 40 (2 ssb), 3157 (2 sb). Die meisten dieser Linien dürften als Ober- bzw. Kombinationstöne zu erklären sein. Von Interesse erscheint vorwiegend die abnorme Breite der Linie 3045, die für eine Überlagerung der aromatischen *CH*-Frequenz durch eine Bande spricht, vielleicht handelt es sich um die wegen Scherenbindung stark erniedrigte *OH*-Bande.

[1]) G. B. Bonino und R. Manzoni-Ansidei, Memoria R. Accad. Bologna IX/1 (1933/34). [2]) E. Canals und P. Peyrot, C. R. Acad. Sci. Paris **206** (1938) 1179. [3]) F. J. Taboury, Bull. Soc. chim. France [5] **5** (1938) 1394.

die im Falle des Antipyrins überdies noch zweimal im Hochvakuum destilliert wurde (0·005 mm, 170° bis 180° Luftbadtemperatur). Die reinen Substanzen waren gekennzeichnet: Antipyrin, Fp. 112° bis 113° (Lit. 113°); Pyramidon, Fp. 108° bis 109° (Lit. 108°); sie wurden sowohl in der hier beschriebenen Festkörperapparatur F_1 (*Hge*-Erregung) als in der mit komplementären Filtern arbeitenden Apparatur F_2 (*Hgk*-Erregung) spektroskopiert.

Reinstes Antipyrin: F_1, Pl. 448, $t=48$; F_2, Pl. 182, 183, 188, $t=27$, 12, 22 Stunden; insgesamt $n=66$ Streulinien. Ergebnis:

$\Delta\nu=320$ (00) (*k*); 508 (00) (*k*); 586 (2) (*k*); 613 (2) (*k*); 643 (2) (*k*); 732 (3b) (*k*, *e*); 773 (1) (*k*, *e*); 859 (3) (*k*, *e*); 926 (2) (*k*, *e*); 986 (5) (*k*, *e*); 1008 (7) (*k*, *e*); 1055 (4) (*k*, *e*); 1082 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1102 (3b) (*k*, *e*); 1138 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1160 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1187 (2) (*k*, *e*); 1231 (6) (*k*, *e*); 1302 (4) (*k*, *e*); 1326 (10) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1371 (2) (*k*, *e*); 1405 (5) (*k*, *e*); 1452 (4) (*k*, *e*); 1488 (1) (*k*, *e*); 1588 (12) (*k*, *f*, *e*); 1656 (10) (*k*, *i*, *e*); 2582 (0) (*k*); 2745 (0) (*k*); 2813 (0) (*k*); 2923 (8) (*k*, *e*); 2959 (2) (*k*); 2990 (3) (*k*, *e*); 3070 (10) (*k*, *i*, *e*); 3161 ($\frac{1}{2}$b) (*k*, *e*).

Reinstes Pyramidon: F_1, Pl. 446, 447, $t=60$, 91; F_2, Pl. 185, $t=50$; insgesamt $n=60$ Streulinien.

$\Delta\nu=500$ ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 605 (2) (*k*, *e*); 643 (2) (*k*, *e*); 677 (0?) (*e*); 818 (1b) (*k*, *e*); 884 (1) (*k*, *e*); 958 (1) (*k*, *e*); 998 (8) (*k*, *e*); 1023 (1) (*k*, *e*); 1040 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1074 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1100 (3) (*k*, *e*); 1134 (2) (*k*, *e*); 1170 (3) (*k*, *e*); 1199 (1b) (*k*, *e*); 1312 (8) (*k*, *f*, *e*); 1344 (8) (*k*, *f*, *e*); 1406 (3) (*k*, *e*); 1439 (3) (*k*, *e*); 1494 (1) (*k*, *e*); 1593 (8) (*k*, *f*, *e*); 1626 (5) (*k*, *e*); 1664 (1b) (*e*); 2593 (00) (*k*); 2639 (00?) (*k*); 2779 (2) (*k*); 2823 (2) (*k*); 2863 (0) (*k*); 2928 (10) (*k*, *i*, *e*); 2970 (3) (*k*, *e*); 3024 (3) (*k*); 3070 (6) (*k*, *i*, *e*); 3169 (0?) (*k*).

Die Aufnahmen an den nicht vorbehandelten pulverisierten Tabletten waren natürlich wegen Untergrundes von wesentlich geringerer Qualität; auf die zahlenmäßige Wiedergabe der Spektren wird daher verzichtet.

In Abb. 4 sind in den obersten vier Zeilen unter *a*, *b* die am reinen Antipyrin und Pyramidon, unter *a'* und *b'* die an den Tabletten gewonnenen Spektren eingetragen. Vergleicht man *a* und *b* miteinander, so ist eine im Hinblick auf den geringen Unterschied der Strukturen bemerkenswerte Verschiedenheit der Spektren festzustellen; durch die Zeichen ✱ und ○ wird auf die wesentlichsten Unterschiedsmerkmale verwiesen. Trotz der minderen Qualität der Spektren

I	—	—	—	—	—	—	642 (1)	—
II	209 (0)	332 ($\frac{1}{2}$)	405 (1 b)	441 (0)	505 (00)	598 (2)	637 (3)	710 (0)
III	264 (1 b)		416 (3)	451 (2)	—	604 (3)	644 (3)	716 (00)
I	—	832 (1)	857 (2)	—	1026 (2)	1156 (4)	1214 (1)	—
II	807 (00)	830 (1)	857 (4)	940 (00)	1010 (00)	1153 (9)	1208 (4 b)	1279 (3)
III	795 (00)	837 ($\frac{1}{2}$)	862 (4)	946 (00)	1011 (00)	1163 (10)	1216 (6)	1283 (6)
I	—	—	1462 (0)	1586 (4)	1601 (6)	1678 (5)		
II	1338 (0)	1390 (2)	1440 (3)	1573 (8)	1596 (12 b)	1668 (7 b)		
III	1314 ($\frac{1}{2}$)	1391 (1?)	1451 (6)	1584 (13)		1663 (8)		

Die Frequenz e-1390 fällt zusammen mit f-1448; nach dem Intensitätsverhältnis in II zu schließen, wäre jedoch die Erklärung als f-Linie nicht zutreffend. Eigenartig ist es, daß im Festkörperspektrum die Frequenz 1584, die von g, f, e erregt auftritt, nach ihrem Aussehen zu schließen keine Doppellinie ist. Sie ist zwar wegen ihrer hohen Intensität etwas verbreitert, zeigt aber keinerlei Struktur; dabei ist die Dispersion in der Apparatur III merklich größer als in II (Abstand *Hge* bis *Hgd* in II 12, in III 16 mm)*).

2. Antipyrin und Pyramidon. Beide Substanzen wurden schon vor längerer Zeit von Bonino und Manzoni[1]) in Lösung gemessen; im kristallisierten Zustand wurden mit der Methode der komplementären Filter von Canals und Peyrot[2]) beide Substanzen von Taboury[3]) Antipyrin bearbeitet. Hier sollte die Frage beantwortet werden, ob es möglich ist, auf spektralem Wege diese beiden so ähnlich gebauten Moleküle auch dann zu unterscheiden, wenn die gebrauchsfertige, durch irgendein Bindemittel in Tablettenform gebrachte käufliche Apothekerware zur Untersuchung herangezogen wird. Zur Entscheidung dieser Frage wurde einerseits an solchen Tabletten beobachtet, die ohne jede sonstige Vorbehandlung nur zu Pulver zerrieben wurden, andererseits an reinster käuflicher Substanz,

*) Anmerkung bei der Korrektur: Mittlerweile wurden auch Aufnahmen am Aldehyd mit der Filtermethode (*Hgh*-Erregung) durchgeführt, um die *CH*- bzw. *OH*-Frequenzen zu ermitteln. Es ergaben sich die Frequenzen 2023 ($\frac{1}{2}$), 2752 (00), 2870 (0), 2960 (0), 3045 $\pm$ 40 (2 ssb), 3157 (2 sb). Die meisten dieser Linien dürften als Ober- bzw. Kombinationstöne zu erklären sein. Von Interesse erscheint vorwiegend die abnorme Breite der Linie 3045, die für eine Überlagerung der aromatischen *CH*-Frequenz durch eine Bande spricht, vielleicht handelt es sich um die wegen Scherenbindung stark erniedrigte *OH*-Bande.

[1]) G. B. Bonino und R. Manzoni-Ansidei, Memoria R. Accad. Bologna IX/1 (1933/34). [2]) E. Canals und P. Peyrot, C. R. Acad. Sci. Paris **206** (1938) 1179. [3]) F. J. Taboury, Bull. Soc. chim. France [5] **5** (1938) 1394.

die im Falle des Antipyrins überdies noch zweimal im Hochvakuum destilliert wurde (0·005 mm, 170° bis 180° Luftbadtemperatur). Die reinen Substanzen waren gekennzeichnet: Antipyrin, Fp. 112° bis 113° (Lit. 113°); Pyramidon, Fp. 108° bis 109° (Lit. 108°); sie wurden sowohl in der hier beschriebenen Festkörperapparatur F_1 (*Hge*-Erregung) als in der mit komplementären Filtern arbeitenden Apparatur F_2 (*Hgk*-Erregung) spektroskopiert.

Reinstes Antipyrin: F_1, Pl. 448, $t = 48$; F_2, Pl. 182, 183, 188, $t = 27$, 12, 22 Stunden; insgesamt $n = 66$ Streulinien. Ergebnis:

$\Delta\nu = 320$ (00) (*k*); 508 (00) (*k*); 586 (2) (*k*); 613 (2) (*k*); 643 (2) (*k*); 732 (3b) (*k*, *e*); 773 (1) (*k*, *e*); 859 (3) (*k*, *e*); 926 (2) (*k*, *e*); 986 (5) (*k*, *e*); 1008 (7) (*k*, *e*); 1055 (4) (*k*, *e*); 1082 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1102 (3b) (*k*, *e*); 1138 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1160 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1187 (2) (*k*, *e*); 1231 (6) (*k*, *e*); 1302 (4) (*k*, *e*); 1326 (10) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1371 (2) (*k*, *e*); 1405 (5) (*k*, *e*); 1452 (4) (*k*, *e*); 1488 (1) (*k*, *e*); 1588 (12) (*k*, *f*, *e*); 1656 (10) (*k*, *i*, *e*); 2582 (0) (*k*); 2745 (0) (*k*); 2813 (0) (*k*); 2923 (8) (*k*, *e*); 2959 (2) (*k*); 2990 (3) (*k*, *e*); 3070 (10) (*k*, *i*, *e*); 3161 ($\frac{1}{2}$b) (*k*, *e*).

Reinstes Pyramidon: F_1, Pl. 446, 447, $t = 60$, 91; F_2, Pl. 185, $t = 50$; insgesamt $n = 60$ Streulinien.

$\Delta\nu = 500$ ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 605 (2) (*k*, *e*); 643 (2) (*k*, *e*); 677 (0?) (*e*); 818 (1b) (*k*, *e*); 884 (1) (*k*, *e*); 958 (1) (*k*, *e*); 998 (8) (*k*, *e*); 1023 (1) (*k*, *e*); 1040 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1074 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1100 (3) (*k*, *e*); 1134 (2) (*k*, *e*); 1170 (3) (*k*, *e*); 1199 (1b) (*k*, *e*); 1312 (8) (*k*, *f*, *e*); 1344 (8) (*k*, *f*, *e*); 1406 (3) (*k*, *e*); 1439 (3) (*k*, *e*); 1494 (1) (*k*, *e*); 1593 (8) (*k*, *f*, *e*); 1626 (5) (*k*, *e*); 1664 (1b) (*e*); 2593 (00) (*k*); 2639 (00?) (*k*); 2779 (2) (*k*); 2823 (2) (*k*); 2863 (0) (*k*); 2928 (10) (*k*, *i*, *e*); 2970 (3) (*k*, *e*); 3024 (3) (*k*); 3070 (6) (*k*, *i*, *e*); 3169 (0?) (*k*).

Die Aufnahmen an den nicht vorbehandelten pulverisierten Tabletten waren natürlich wegen Untergrundes von wesentlich geringerer Qualität; auf die zahlenmäßige Wiedergabe der Spektren wird daher verzichtet.

In Abb. 4 sind in den obersten vier Zeilen unter *a*, *b* die am reinen Antipyrin und Pyramidon, unter *a'* und *b'* die an den Tabletten gewonnenen Spektren eingetragen. Vergleicht man *a* und *b* miteinander, so ist eine im Hinblick auf den geringen Unterschied der Strukturen bemerkenswerte Verschiedenheit der Spektren festzustellen; durch die Zeichen ✱ und ○ wird auf die wesentlichsten Unterschiedsmerkmale verwiesen. Trotz der minderen Qualität der Spektren

a' und b' sind diese Merkmale auch in ihnen vorhanden und erlauben die Unterscheidung der käuflichen Apothekerware, so daß die eingangs gestellte Frage im bejahenden Sinn beantwortet werden kann.

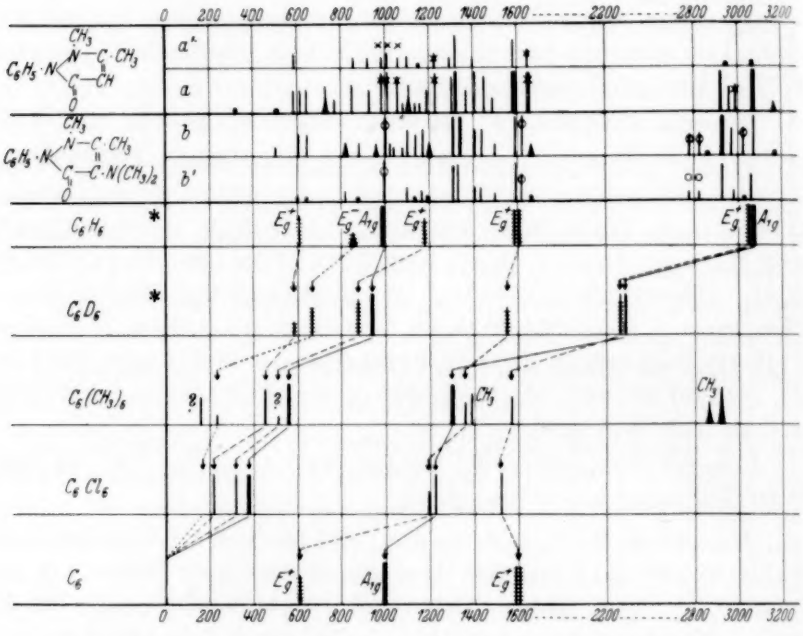

Abb. 4. Im oberen Teil die RAMAN-Spektren von Antipyrin (a, a') und Pyramidon (b, b'). Im unteren Teil der spektrale Übergang: $C_6H_6 \rightarrow C_6D_6 \rightarrow C_6(CH_3)_6 \rightarrow C_6Cl_6 \rightarrow C_6$-Radikal.

3. Hexamethyl- und Hexachlorbenzol. Beide Substanzen wurden bereits von DADIEU, KOHLRAUSCH und PONGRATZ bearbeitet; Hexamethylbenzol[1]) als Lösung in CCl_4 und $HCCl_3$, Hexachlorbenzol[2]) als Lösung in C_2Cl_4, als Pulver und im geschmolzenen Zustand. Ihre Ergebnisse stehen insofern mit den von MURRAY und ANDREWS erhaltenen nicht im Einklang, als letztere Autoren wesentlich mehr Linien fanden. Mit Rücksicht auf das theoretische Interesse, das den Spektren dieser hochsymmetrischen Körper entgegenzubringen ist, schien eine Nachprüfung des Sachverhaltes von Wert zu sein. MURRAY

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. **65** (1934) 6.

[2]) A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. **61** (1932) 426.

und ANDREWS[1]) untersuchten C_6Cl_6 ebenfalls als Lösung in CCl_4, als Pulver und im geschmolzenen Zustand, $C_6(CH_3)_6$ nur in der Schmelze, wobei über starke Fluorescenz geklagt wird.

Hexamethylbenzol wurde vor der Aufnahme viermal der Wasserdampfdestillation unterworfen und zweimal im Hochvakuum sublimiert (0·005 mm, 120° bis 130° Luftbadtemperatur). Fp. 166° bis 167° (Lit. 166°). Aufnahmen: F_1, Pl. 463 und 465, $t = 51$, und 50 Stunden, das zweitemal mit engem Vorzerlegungsspalt. F_2, Pl. 195, $t = 34$; die Substanz wird gelbstichig und absorbiert im Violett. Das Ergebnis wird mit dem früher an Lösungen erhaltenen verglichen (I in CCl_4, II in $HCCl_3$, III krist.).

I	$\Delta\nu =$	—	—	verdeckt	527 ($\frac{1}{2}$?)	550 (4)	1296 (4)
II	$\Delta\nu =$	—	—	454 (4)	—	549 (6)	1290 (4)
III	$\Delta\nu =$	155 (3?) (*e*)	229 ($\frac{1}{2}$) (*e*)	456 (1) (*e*)	508 ($\frac{1}{2}$) (*e*)	561 (8) (*e*)	1298 (10) (*k*, *f*, *e*)

I	$\Delta\nu =$ 1366 (2)	1385 (2)	1569 (1 b)	2870 ($\frac{1}{2}$)	2913 ($\frac{1}{2}$)
II	$\Delta\nu =$ 1366 (2)	1380 (2)	1564 (1 b)	2870 ($\frac{1}{2}$)	2926 (1 b)
III	$\Delta\nu =$ 1362 (*k*, *e*)	1390 (2) (*k*, *e*)	1572 (3) (*k*, *e*)	2865 (2 b) (*k*, *e*)	2915 (4 b) (*k*, *e*)

Die früheren Ergebnisse werden also durch III vollkommen bestätigt; von den von MURRAY und ANDREWS zusätzlich angegebenen Linien: 313 (0), 343 (1), 378 (0), 575 (1), 783 (1), 1153 (1), 1251 (0), 1323 (0), 2985 (0) wurde keine gefunden, obwohl z. B. 561 hier die Intensität 8, dort nur 2 hat.

Hexachlorbenzol wurde vor der Aufnahme zweimal im Hochvakuum destilliert (0·005 mm, 160° bis 170° Luftbadtemperatur). Fp. 231° (Lit. 231°). Aufnahmen: F_1, Pl. 457, 461, 464, $t = 48$, 48, 72, zuletzt mit engem Vorzerlegungsspalt. F_2, Pl. 191, 194, $t = 36$, 8 Stunden. Wieder wird das Ergebnis mit dem früher erhaltenen verglichen (I geschmolzen, II Pulver, III Lösung in CCl_4, IV Kristallpulver).

I	$\Delta\nu =$ 215 (4)	322 (4)	375 (8)	1190 ($\frac{1}{2}$)	1230 (3)	1490 (2)
II	$\Delta\nu =$ 218 (1)	324 (2)	374 (4)	1177 (0)	1212 (2)	1517 ($\frac{1}{2}$)
III	$\Delta\nu =$ verdeckt	321 (2)	377 (4)	1182 ($\frac{1}{2}$)	1219 (3)	1503 (2 b)
IV	$\Delta\nu =$ verdeckt	323 (6) (*k*, *e*)	379 (10) (*e*)	1196 (2) (*k*, *e*)	1226 (6) (*k*, *e*)	1519 (5) (*k*, *g*, *f*)

Wiederum bestätigen die Ergebnisse in IV die früher erhaltenen; überraschenderweise traten zwei unerwartet hohe Obertöne 2450 ($\frac{1}{2}$) (*k*) $\sim 2 \cdot 1226$ und 3010 (00) (*k*) $\sim 2 \cdot 1519$ auf. Nicht gefunden wurden die von MURRAY und ANDREWS angegebenen zusätzlichen

[1]) J. W. MURRAY und D. H. ANDREWS, J. chem. Physics **2** (1934) 119.

Linien: 166 (1) (im verdeckten Bereich), 275 (0), 344 (0), 414 (0), 937 (0), 970 (0), 1014 (0), 1433 (0), 1572 (0), 1617 (0); dabei wird dort 1515 (2), hier 1519 (5) angegeben, so daß Spektrum IV das besser durchexponierte ist.

In Abb. 4 ist der Übergang der RAMAN-Spektren von C_6H_6 nach dem Radikalspektrum C_6 graphisch dargestellt. Im letzteren können sich nur die RAMANaktiven Kettenfrequenzen um 600 (E_g^+), 990 (A_{1g}) und 1600 (E_g^+) bemerkbar machen; daher müssen vier Frequenzen nach Null gehen, und zwar E_g^-, die tiefste Frequenz der Klasse A_{1g} und die zwei tiefsten der Klasse E_g^+.

Deutet man in C_6D_6[1]) das polarisierte, in $C_6(CH_3)_6$ und C_6Cl_6 das jeweils intensivste Linienpaar (556 und 1295 bzw. 376 und 1222) als zu A_{1g} gehörig und erinnert man sich daran, daß alle methylierten Benzole (vgl. KOHLRAUSCH und PONGRATZ, loc. cit.) ein den inneren Schwingungen der Methylgruppe entsprechendes Spektrum

1397 (6) 1445 (3b) 2728 (1) 2862 (4) 2916 (8b) 3019 (4)

aufweisen, dann ist mindestens für einen Teil der Frequenzen von Abb. 4 die Zuordnung eindeutig. In $C_6(CH_3)_6$ gehören die Frequenzen 1385, 2867, 2918 zur Methylgruppe (1445, 2728, 3019 blieben unbeobachtet). Der zu den RAMANaktiven Kettenschwingungen des Radikals C_6 führende Linienzug, ebenso wie der von $A_{1g} \sim 992$ nach 0 führende kann dann nicht anders geführt werden, als wie dies in Abb. 4 geschehen ist.

Nimmt man ferner — was aber durchaus nicht zwingend ist — an, daß die nicht ebene Schwingung E_g^- in Molekülen mit schweren Substituenten tiefer liegt als die ebenen Schwingungen, dann ist auch für die restlichen drei tiefen Frequenzen der spektrale Übergang eindeutig.

Der ganze in Abb. 4 geschilderte spektrale Übergang zeigt neuerlich, daß von den, von MURRAY und ANDREWS angegebenen zusätzlichen Frequenzen der überwiegende Teil keinen Platz in den durch die Auswahlregeln auf wenige Linien beschränkten Spektren von C_6X_6 finden kann.

Bemerkt sei noch, daß die in C_6Cl_6 und $C_6(CH_3)_6$ zu A_{1g} zugeordneten Frequenzen keine reellen Lösungen für die Kraftwerte

[1]) Z. B.: A. LANGSETH und R. C. LORD, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **16** (1938) 1938. W. R. ANGUS, C. K. INGOLD und A. H. LECKIE, J. chem. Soc. London **1936**, 925.

geben, wenn man diese aus dem WILSONschen Ansatz (Valenzkraftsystem)

$$n_1^2 + n_2^2 = \frac{F}{M} + \frac{f}{\mu}; \quad n_1^2 n_2^2 = \frac{Ff}{Mm}; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}$$

zu rechnen versucht. Daß diese Frequenzen aber die richtige Größenordnung haben, sieht man an dem Ergebnis der folgenden Rechnung: Mit den für C_6H_6 giltigen Kraftwerten $F = 7{\cdot}58$, $f = 5{\cdot}02 \cdot 10^5$ Dyn/cm erhält man aus obigen Formeln bei Einsetzen von $m(CH_3) = 15$ bzw. $m(Cl) = 36$ die als grobe Näherung aufzufassenden Wertepaare 1454 und 552 bzw. 1294 und 338, denen die beobachteten Werte 1295 und 556 bzw. 1222 und 376 gegenüberstehen.

Herrn Dr. habil. L. KAHOVEC habe ich für die chemische Vorbehandlung der hier besprochenen Substanzen zu danken. Die ursprünglich von der Firma Zeiss in dankenswertester Weise als Leihgabe zur Verfügung gestellten Bestandteile (Linsen, optische Bänke, Reiter), die den Umbau und die Vervollkommnung der hier beschriebenen Festkörper-Apparatur ermöglichten, konnten später dank der Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft angekauft werden.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.